Tunnelspektroskopie an supraleitendem $(SN)_x$

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktor-Grades
der Naturwissenschaften

vorgelegt
beim Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Gerd Binnig
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main
Oktober 1978

Tunnelspektroskopie an supraleitendem $(SN)_x$

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktor-Grades
der Naturwissenschaften

vorgelegt
beim Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Gerd Binnig
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main
Oktober 1978

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in

" The Energy Gap of Superconducting $(SN)_x$".
Proceedings of the 15th International Conference on low temperature physics, Vol. 1, Grenoble 1978.

" Tunneling Investigations of Superconducting $(SN)_x$".
Zeitschrift für Physik. Zur Veröffentlichung angenommen.

" Fast Loading Dilution Refrigerator ".
Proceedings of the 15th International Conference on low temperature physics, Vol. 2, Grenoble 1978.

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der J. W. Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dekan:	Prof. Dr. D. Wolf
Erster Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Martienssen
Zweiter Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Schuster
Tag der mündlichen Prüfung:	30. Oktober 1978

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

I. Einleitung

Das kristalline Polymer $(SN)_x$ (Polyschwefelnitrid) steht innerhalb der Festkörperphysik seit mehreren Jahren im Zentrum des Interesses[1]. Wie schon die Existenz einer ausgezeichneten Richtung (Polymerisationsrichtung) vermuten läßt, zeigt $(SN)_x$ in vieler Hinsicht extrem anisotropes Verhalten. Das Material hat ein goldglänzendes Aussehen und besitzt in Polymerisationsrichtung auch bei sehr tiefen Temperaturen (1 K) eine metallische elektrische Leitfähigkeit [2]. Die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Polymerisationsrichtung ist um drei- bis vier Größenordnungen geringer. Dies hat zu der Vermutung geführt, $(SN)_x$ sei ein eindimensionales Metall.

Eine Überraschung war die Entdeckung der Supraleitung von $(SN)_x$ unterhalb von ca. 300 mK. Dies stellt insofern eine Besonderheit dar, da a.) keine andere Verbindung aus ausschließlich nichtmetallischen Konstituenten und b.) kein anderes Polymer bekannt ist, das supraleitend wird.

Es ist eine Frage von besonderem Interesse, wie sich diese ungewöhnlichen Eigenschaften und die beobachteten und berechneten Anisotropien in der Fermifläche [1,3] und im Phononenspektrum [1,4] auf die Eigenschaften des Supraleiters $(SN)_x$ auswirken. Messungen in dieser Hinsicht haben ergeben[1], daß $(SN)_x$ nicht völlig aus dem Rahmen der heutigen theoretischen Beschreibung von Supraleitern fällt, wohl aber auch in den supraleitenden Eigenschaften extremes anisotropes Verhalten zeigt. Es stellt sich jedoch heraus, daß die Interpretationen der Meßergebnisse durch folgenden Umstand sehr erschwert werden: Jeder $(SN)_x$-Kristall ist aus kleinen faserartigen Unterbereichen aufgebaut. Der Durchmesser der Fasern liegt in der Größenordnung von 100 Å, und die Richtung der Fasern ist gleich der Polymerisationsrichtung. Dabei ist noch unklar, welche Rolle die Zwischenregionen zwischen den Fasern spielen und wie stark die Kopplung zwischen den Fasern ist. Diese extrinsische Eigenschaft hat es bisher erschwert, eine Aussage über das intrinsische Verhalten des Supraleiters $(SN)_x$ zu treffen. Es ist

deshalb bisher keinerlei Abschätzung über die Größe der Bindungsenergie oder der Energielücke des supraleitenden $(SN)_x$ möglich gewesen.

Wir haben in dieser Arbeit das Ziel verfolgt, mit Hilfe der Tunnelspektroskopie in Erfahrung zu bringen, ob der Supraleiter $(SN)_x$ eine Energielücke besitzt und wenn ja, ob die Größe der Energielücke mit den bisherigen Theorien vereinbar ist.

Etwa gleichzeitig mit uns hat eine andere Arbeitsgruppe versucht, Tunnelspektroskopie an supraleitendem $(SN)_x$ durchzuführen [(17)]. Ihre Tunnelspektren zeigen jedoch keinerlei Anzeichen der Supraleitung von $(SN)_x$.

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ist es erstmals gelungen, bei $(SN)_x$-Tunneldioden Strukturen in der Tunnelzustandsdichte nachzuweisen, die auf den supraleitenden Zustand von $(SN)_x$ zurückzuführen sind. Dieser Nachweis kann für zwei verschiedene Diodenarten gegeben werden, nämlich für $(SN)_x$-In- und $(SN)_x$-$(SN)_x$-Dioden.

Erstmals kann für $(SN)_x$ ein Josephson-Strom nachgewiesen werden, ein wichtiges Indiz für Supraleitung.

Unter der Annahme einer Parallelschaltung unterschiedlicher Tunneldioden, die wegen der besonderen Beschaffenheit der $(SN)_x$-Kristalle auch mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden muß, können die weiteren Strukturen (neben dem Josephson-Effekt) im Tunnelspektrum mit der Existenz einer Energielücke im supraleitenden $(SN)_x$ erklärt werden.

Wir erhalten mit dieser Interpretation einen extrem großen Wert für die Energielücke im Vergleich zur Sprungtemperatur des Supraleiters. Es besteht bisher keine Theorie, die explizit einen so hohen Wert für das Verhältnis von Energielücke zu Sprungtemperatur erklärt bzw. vorhersagt. Wir meinen jedoch in zwei voneinander unabhängigen Modellen Erklärungsmöglichkeiten für ein extremes Verhältnis von Energielücke zu Sprungtemperatur geben zu können.

Die folgenden Ausführungen sind in vier Hauptabschnitte gegliedert. In Kapitel II wird der bisherige Kenntnisstand, besonders was den supraleitenden Zustand von $(SN)_x$ betrifft, beschrieben. Danach, in Kapitel III wird auf die besonderen experimentellen Schwierigkeiten bei den Untersuchungen des Materials $(SN)_x$ eingegangen. Außerdem wird beschrieben, mit welchen Methoden versucht wird, diese Schwierigkeiten zu umgehen. Besonders wesentlich dabei ist die Entwicklung eines speziellen Mischkryostaten, der nicht nur für die hier beschriebenen Untersuchungen von großer Bedeutung (wenn nicht gar Voraussetzung) gewesen ist, sondern der ganz allgemein einen deutlichen Fortschritt in der Tiefsttemperaturtechnologie darstellt. Dieser Kryostat ist in einem gesonderten Abschnitt (IIIb) im Detail dargestellt. Im Kapitel IV werden die Präparation der Tunneldioden und die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Das letzte Kapitel (V) ist in zwei Teile gegliedert, wobei im ersten Teil die Meßergebnisse allgemein diskutiert werden und im zweiten Teil speziell auf unser Ergebnis der extrem großen Energielücke im Vergleich zur Sprungtemperatur eingegangen wird.

II. Bisheriger Kenntnisstand

Polyschwefelnitrid $(SN)_x$ wurde bereits 1910 erstmalig hergestellt. Dennoch fand diese Substanz erst um 1970 größere Beachtung. Um diese Zeit wurden erste Strukturanalysen vorgenommen,[5] aus denen sich ergab, daß $(SN)_x$ ein Polymer darstellt, aufgebaut aus parallelen Ketten mit abwechselnden Schwefel- und Stickstoffatomen. Diese Kettenstruktur ließ einige anisotrope Eigenschaften erwarten und das goldglänzende Aussehen der Kristalle metallisches Verhalten vermuten.

Großes Aufsehen erregte dann die Entdeckung von Walatka et.al. (1973), daß $(SN)_x$-Kristalle eine extrem anisotrope Leitfähigkeit besitzen, und außerdem die Leitfähigkeit in Kettenrichtung metallischen Charakter besitzt und diesen auch bei tiefen Temperaturen (4 K) behält [2]. Es waren zu dieser Zeit einige eindimensionale Metalle bekannt, deren Anisotropie in der Leitfähigkeit von derselben Größenordnung ist wie die bei $(SN)_x$. Diese Materialien erfahren jedoch alle bei tiefen Temperaturen einen Phasenübergang zum Isolator, der wahrscheinlich durch einen Peierlsübergang bedingt ist. Eine Gruppe (Green et.al.) vermutete das Auftreten des Phasenübergangs zum Isolator bei noch tieferen Temperaturen und untersuchte die elektrische Leitfähigkeit von $(SN)_x$ bis zu Temperaturen von ca. 50 mK. Was sie jedoch fand, war kein Übergang zu einem Isolator, sondern im Gegenteil einen Phasenübergang zum Supraleiter [6] (1975). Dies war ein überraschendes Ergebnis und stand im Widerspruch zu den davor gewonnenen Erfahrungen mit anderen eindimensionalen Metallen.

Heute kennt man die Erklärung für die scheinbaren Widersprüche: Die in der Leitfähigkeit beobachtete extreme Anisotropie ist nicht intrinsischer, sondern extrinsischer Natur, d.h. die geringe Leitfähigkeit in Faden-Querrichtung ist hauptsächlich durch makroskopische Defekte der Kristalle bedingt: Die $(SN)_x$-Kristalle sind aus Bündeln paralleler Fäden mit einer Dicke von der Größenordnung 100 Å aufgebaut. Die Richtung der Fäden stimmt mit der Richtung der Ketten überein. Diese elementaren

Fäden können mit einem Elektronenmikroskop beobachtet werden [7]. Die Bestimmung der Struktur von $(SN)_x$ wird durch diesen Umstand erschwert. Es wurden bisher von zwei Gruppen auf zwei verschiedene Arten Strukturanalysen vorgenommen, einmal mit Röntgen- [5] zum anderen mit Elektronenbeugung [8]. Die etwas voneinander abweichenden Resultate sind in Abb. 1 dargestellt.

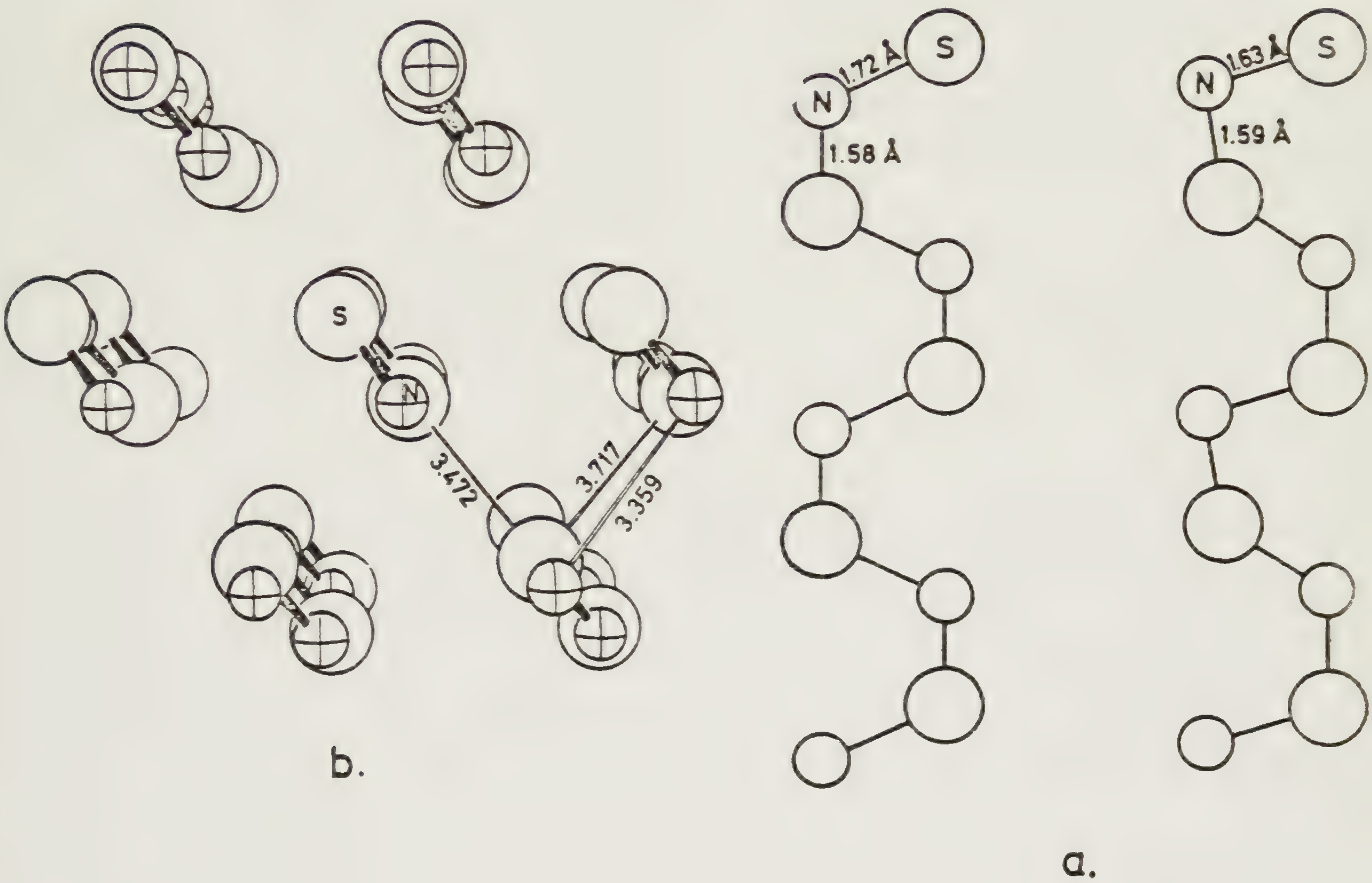


Abb. 1

a. $(SN)_x$-Molekül nach Ref. 8 (links) und Ref. 5 (rechts)
b. Stereoskopisches Bild der Struktur von $(SN)_x$ nach Ref. 1.

Da jeweils zwei parallele Kettenabschnitte zu einer Elementarzelle gehören, kann dies zu den in Abb. 2 gezeigten Störungen der periodischen Gitterstruktur führen. Diese Störungen sind wahrscheinlich auch die Ursache für das Auftreten der Faserstruktur.

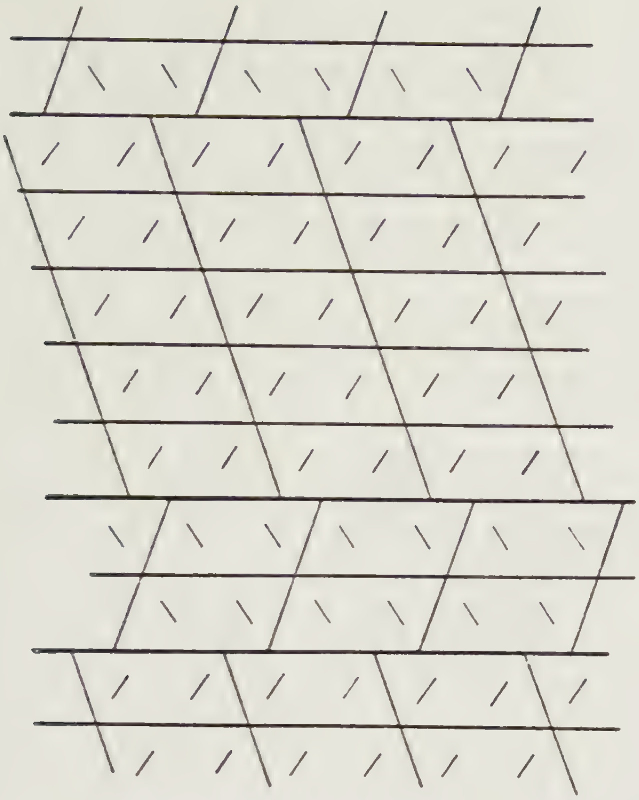


Abb. 2

Position der Ketten innerhalb der Elementarzelle und Baufehler in $(SN)_x$-Kristallen. Die Kettenrichtung steht senkrecht auf der Zeichenebene. (Nach Ref 8)

Wegen der faserigen Struktur ist es also mit Messungen der Leitfähigkeit nicht möglich, Aussagen darüber zu machen, inwieweit eine Kopplung zwischen den Ketten bei $(SN)_x$ eine Rolle spielt, d.h. wie groß der Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen von Atomen benachbarter Ketten ist. Ein Maß dafür ist das Transferintegral $t_\perp$[9], das bei bekannter Kristallstruktur ermittelt werden kann.
Will man die Frage beantworten, ob $(SN)_x$ ein eindimensionales Metall darstellt, muß zuerst geklärt werden, was man darunter versteht. Eine einsichtige Definition eines eindimensionalen Metalles wurde kürzlich von M. Weger gegeben (9): Die elektrische Leitung (Ausbreitung der Leitungselektronen) ist in eine Kristallrichtung metallisch, wellenförmig und in die beiden dazu senkrechten Richtungen diffus. D.h. im Bild der parallelen Ketten, daß die Elektronen sich wellenförmig in Richtung der Ketten ausbreiten und in Richtung senkrecht dazu ohne irgendwelche Phasenbeziehungen von einer Kette zu anderen hüpfen (tunneln). In Abb. 3 (nach Ref. 9) ist gezeigt, unter welchen Bedingungen dies erfüllt ist. Der Wert des Transferintegrals $(t_\perp)$ ist gegen die reziproke parallele Relaxationszeit $(\hbar/\tau_\parallel)$

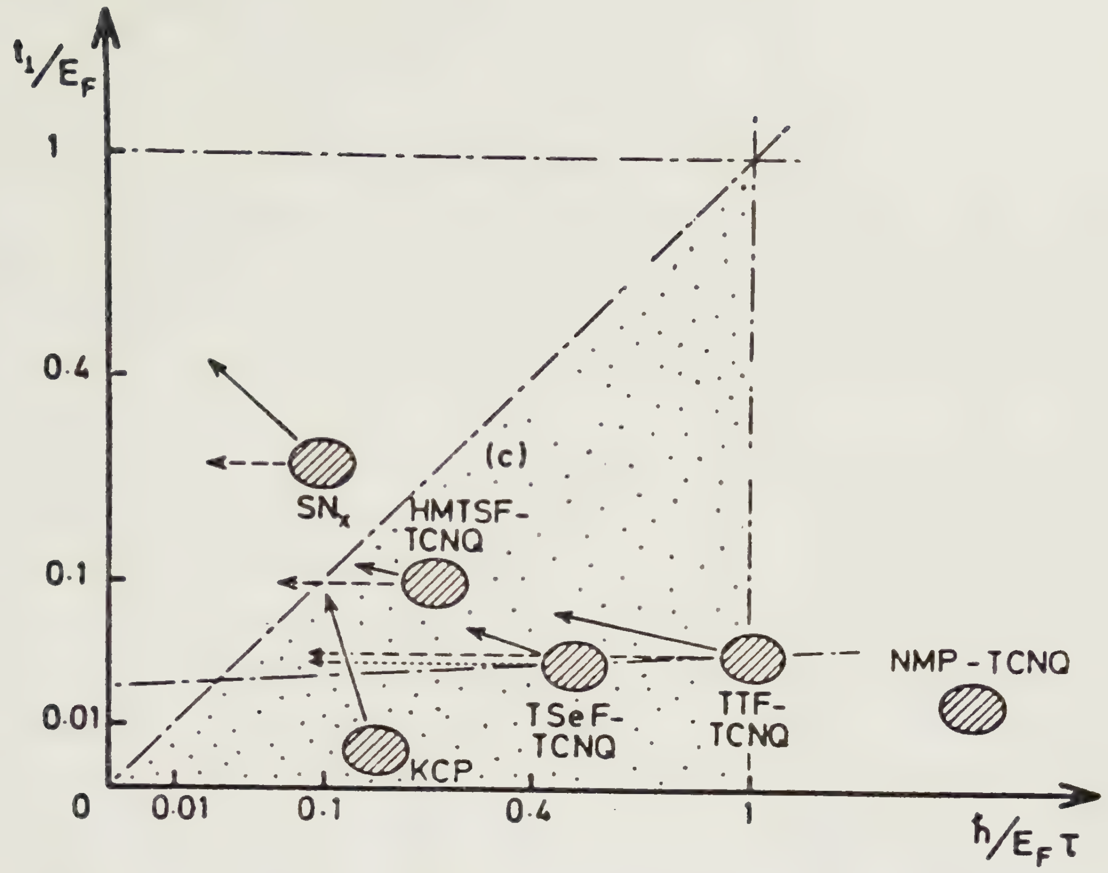


Abb. 3

Der Wert des Transferintegrals senkrecht zur Richtung hoher Leitfähigkeit $t_\perp$ und die reziproke Relaxationszeit der Leitungselektronen $\hbar/\tau$ (beides in Einheiten der Fermi-Energie E_F) für einige Substanzen (schraffierte Bereiche) in einem Diagramm dargestellt. Durch Pfeile ist die Veränderung der Werte bei tiefen Temperaturen (gestrichelte) und unter Druck (durchgezogene) angedeutet. (Nach Ref. 3)

(beides in Einheiten der Fermienergie E_F) aufgetragen.
Für $1/\tau_{\parallel} > E_F/\hbar$ kann auch für die Kristallrichtung parallel zu den Ketten nicht mehr von kohärenter (wellenförmiger) Leitung gesprochen werden. Dies ist durch die vertikale Trennungslinie bei $\hbar/E_F\,\tau_{\parallel} = 1$ angedeutet. Für $\hbar/E_F\,\tau_{\parallel} \approx 0$ ist die Leitung in Richtung parallel zu den Ketten und ebenso in dazu senkrechter Richtung wellenförmig mit einer für die senkrechte Richtung dem Transferintegral entsprechenden Frequenz der Wellenfunktionen. Verkleinert man nun $\tau_{\parallel}$ bei einem vorgegebenen $t_\perp$, so zerstört man die Phasenbeziehung zwischen Zuständen benachbarter Ketten, d.h. ein Elektron streut mehrfach in paralleler Richtung, bevor es von einer Kette zu anderen hüpft. Der

Bereich des Diagramms, für den dies gilt und für den die parallele Leitfähigkeit kohärent ist, ist in dem Diagramm punktiert dargestellt. Die Begrenzungen des Gebietes sind nicht exakt, sondern sollen hier nur als grobe Anhaltspunkte dienen. Man erkennt, daß $(SN)_x$ im Gegensatz zu einigen anderen Materialien in dem Diagramm nicht innerhalb der punktierten Fläche erscheint, also nicht als ausgesprochenes eindimensionales Metall bezeichnet werden kann. Dies gilt besonders bei tiefen Temperaturen (gestrichelter Pfeil) und unter Druck (durchgezogener Pfeil).
OPW-Bandstruktur-Rechnungen führten zu dem gleichen Ergebnis, daß $(SN)_x$ zwar ein sehr stark anisotropes, jedoch dreidimensionales Metall darstellt. Es sei noch eine kurze Anmerkung abschließend zu diesem Thema gemacht: Beim Betrachten des Diagrammes fällt auf, daß bei einer Verkleinerung von $\tau_{\parallel}$ für $(SN)_x$ auch diese Substanz in den punktierten Bereich fallen würde. Wir meinen, daß dies durch eine künstliche Erzeugung von Defekten (z.B. Bestrahlung) möglich sein sollte. Damit könnten die Eigenschaften von $(SN)_x$ drastisch verändert werden und möglicherweise ein eindimensionales Metall erzeugt werden.

Da $(SN)_x$ ein zwar sehr anisotropes, jedoch dreidimensionales Metall darstellt, wird der Peierlsübergang zum Isolator vermieden und der Phasenübergang zur Supraleitung ermöglicht. In mancher Hinsicht jedoch ist $(SN)_x$ von eindimensionalem Verhalten nicht weit entfernt und die extrem anisotropen Eigenschaften des Materials sollten ein besonderen Einfluß auf die Supraleit-Eigenschaften haben.

Bei der Bestimmung der Sprungtemperatur des Supraleiters $(SN)_x$ mit Hilfe von Leitfähigkeits-Messungen fällt auf, daß T_c von Probe zu Probe sehr stark variieren kann, von ca. 330 mK bis unter 200 mK. Außerdem zeigen manche Proben auch im supraleitenden Zustand noch einen Restwiderstand (s. Abb. 4). Diese Verhaltensweisen sind wahrscheinlich auf Inhomogenitäten bzw. Defekte innerhalb der Kristalle zurückzuführen.

Die Autoren Civiak und Ellbaum untersuchten etwas genauer die

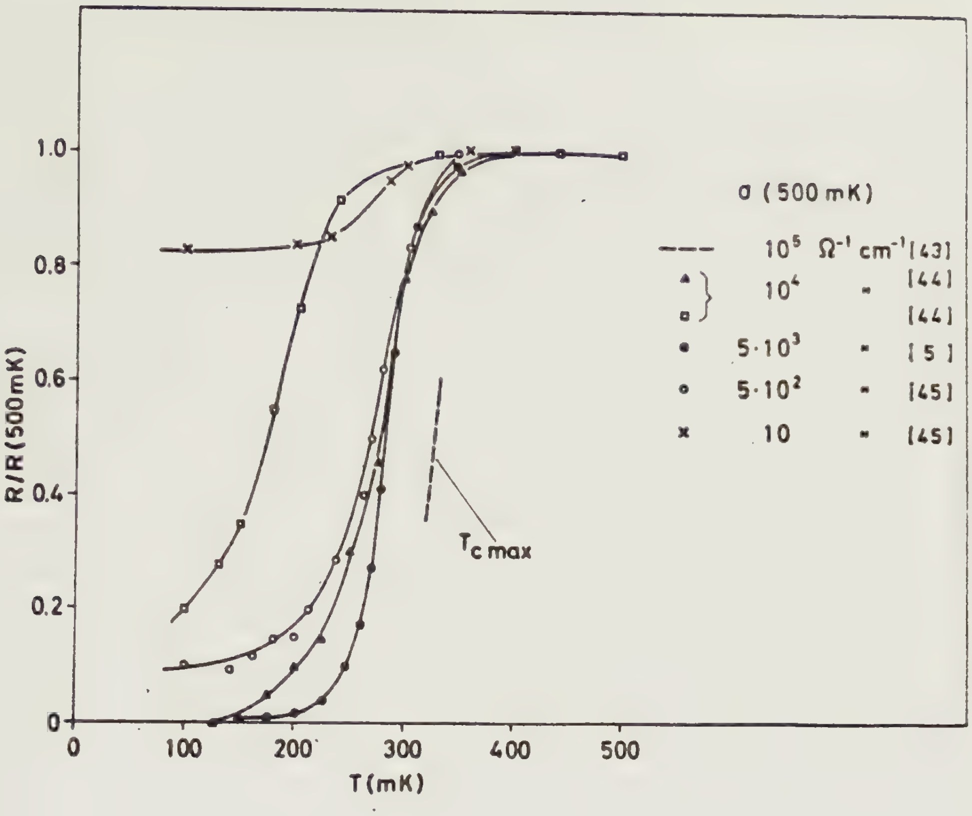


Abb. 4

Elektrischer Widerstand R verschiedener $(SN)_x$-Proben normiert auf R (500 mK) in der Nähe ihrer Sprungtemperatur. (Nach Ref. 1)

Leitfähigkeit der $(SN)_x$-Kristalle oberhalb T_c.[32] Sie fanden dabei, daß bereits deutlich über der Sprungtemperatur (ab max. 700 mK) die Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur zunimmt. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, daß entweder der supraleitende Ordnungsparameter örtlich oder örtlich und zeitlich variiert, d.h., daß entweder Inhomogenitäten oder thermodynamische Fluktuationen die erhöhte Leitfähigkeit oberhalb von T_c verursachen.
Nach einer Theorie von Aslamazov und Larkin (10) äußern sich thermodynamische Fluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters in einer zusätzlichen Fluktuations-Leitfähigkeit σ_{AL} wie folgt:

$$\Delta \sigma_{AL} / \sigma_N = (\varepsilon_c / \varepsilon)^{(4-D)/2} \qquad (1)$$

Hierbei ist σ_N die Leitfähigkeit im normalleitenden Zustand ohne Fluktuationen, ε_c eine Konstante, in die die Dimensionalität des Supraleiters, die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge bei $T = 0$ ($\xi(0)$) und die Abmessungen der Probe eingehen. Die Größe ε ist definiert als $\varepsilon = (T-T_c)/T_{co}$, wobei T_c die tatsächliche Sprungtemperatur des Materials und T_{co} die Sprungtemperatur bei nicht vorhandener Paarbrechung darstellen. Unter der Dimensionalität D des Supraleiters versteht man die Anzahl der Dimensionen, für die die Abmessungen der Probe größer sind als die Kohärenzlänge des Supraleiters. In einem Supraleiter kann der Ordnungsparameter Δ nicht beliebig stark mit dem Ort variieren. Die Kohärenzlänge ξ ist in der Theorie von Ginzburg und Landau ein Maß für die kürzeste Distanz, innerhalb der sich der Ordnungsparameter verändern kann. Ist die Abmessung des Supraleiters in einer Dimension reduziert (z.B. bei einem dünnen Film), sodaß die Kohärenzlänge größer als die reduzierte Abmessung ist, dann handelt es sich definitionsgemäß um einen zweidimensionalen Supraleiter.
Bei der Reduktion der Geometrie, d.h. bei einer Verkleinerung des Volumens des Supraleiters, spielen Oberflächeneffekte eine immer größere Rolle. Da die Cooper-Paare an der Oberfläche des Supraleiters gebrochen werden, führt dies bei zwei-, ein- und nulldimensionalen Supraleitern zu einer Schwächung der Supraleitung der gesamten Probe und damit zu einer Reduktion von T_c, d.h. in der oben angegebenen Nomenklatur: T_{co} geht über in T_c.
Aus Gleichung (1) ist zu ersehen, daß die Zusatzleitfähigkeit bedingt durch Fluktuationen je nach Dimensionalität des Supraleiters nach unterschiedlichen Gesetzen von der Temperatur abhängt. Da die Abmessungen der verwandten Proben sicherlich in allen Dimensionen größer waren als die Kohärenzlänge von $(SN)_x$ sollte man, wenn überhaupt, dreidimensionale Fluktuationen beobachten. Die Autoren Civiak und Ellbaum fanden jedoch, daß ihre Meßkurven Temperaturabhängigkeiten zeigten, die eindimensionalen Supraleitern bzw. bei gestörteren Proben nulldimensi-

onalen Supraleitern entsprechen. Der Grad der Störung der Proben (Defekte) kann aus dem spezifischen Widerstand der Proben im Normalzustand entnommen werden. Dieses Ergebnis erinnert sofort an die faserige Struktur von $(SN)_x$ und suggeriert eine schwache Kopplung zwischen den Fasern. Ist der Durchmesser der Fasern kleiner als die Kohärenzlänge, so führt dies zu eindimensionalen Fluktuationen. Bestärkt wird dieses Modell dadurch, daß die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung dann optimal ist, wenn ein Probendurchmesser von ca. 250 Å angenommen wird, was etwa den aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelten Durchmessern der elementaren Fäden entspricht [(7)].
Bei manchen Proben scheint auch die Länge der Fäden kleiner als die Kohärenzlänge zu sein. Dies führt zu nulldimensionalen Fluktuationen.
Aus dem Umstand, daß die Meßkurven sehr gut die Theorie wiedergeben, schließen die Autoren, daß es sich nicht um Inhomogenitäten, sondern tatsächlich um Fluktuationen handelt. Für den Anpassungsparameter T_{co} ergibt sich 1,4 K bei einem T_c von unter 300 mK. Dies ist ein erstaunlich hoher Wert und würde bedeuten, daß die Übergangstemperatur von $(SN)_x$ durch Paarbrechung auf weniger als ein Viertel reduziert ist. Wir meinen, daß an dieser Stelle folgende kritische Anmerkung zu machen ist: Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu ersehen, daß die Durchmesser der elementaren Fäden sehr unterschiedlich sind. Falls die Cooper-Paare an den Oberflächen dieser Fäden gebrochen werden, sollte dies bei der Stärke der von Civiak und Ellbaum angenommenen Paarbrechung und bei der sehr unterschiedlichen Fadendicke zu sehr verschiedenen T_c-Absenkungen führen. Das wiederum würde bedeuten, daß die Proben sehr inhomogen sind, was ja ausdrücklich von Civiak und Ellbaum ausgeschlossen wird. Man erkennt an diesem Beispiel, daß durch die Fadenstruktur die Interpretationen der Meßergebnisse erschwert werden.
Einen entscheidenden Einfluß auf die Meßergebnisse scheint die Faserstruktur auch bei Messungen des oberen kritischen Magnetfeldes H_{c2} zu haben. Azevedo et al. haben als erste die Sprungtemperaturen von $(SN)_x$ gemessen, während sie die Proben Magnetfeldern unterschiedlicher Orientierung und Stärke aussetzten. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 gezeigt. Die Magnetfeldstärke, bei

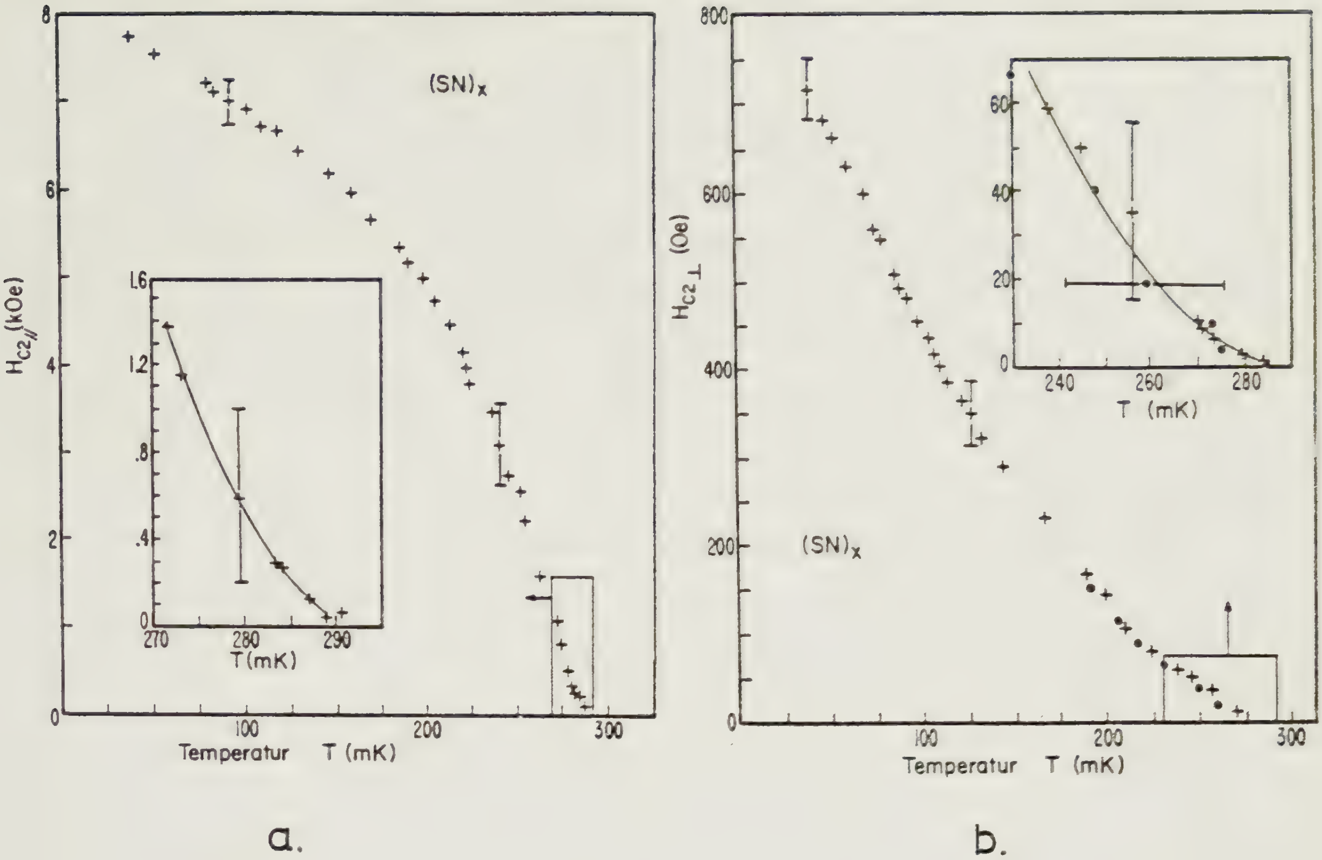


Abb. 5

Oberes kritisches Magnetfeld H_{c2} in Abhängigkeit von der Temperatur T für Feldorientierung a. parallel, b. senkrecht zu den Ketten von $(SN)_x$. (Nach Ref. 29)

der die Proben gerade normalleitend werden, ist gegen die Temperatur der Probe aufgetragen, einmal für die Feldorientierung parallel zu den $(SN)_x$-Ketten, zum anderen senkrecht dazu. Als erstes fällt auf, daß die kritischen Magnetfelder für beide Orientierungen recht hoch sind, gemessen an der Sprungtemperatur. Die Autoren erhalten für eine Extrapolation zur Temperatur T = 0 ein oberes kritisches Magnetfeld für Orientierungen des Magnetfeldes parallel zu den Ketten von $H_{c2\parallel}(0) = 8{,}1 \pm 0{,}4$ kOe und für Orientierungen des Magnetfeldes senkrecht zur Kettenrichtung $H_{c2\perp}(0) = 870 \pm 30$ Oe. Die Größe der kritischen Magnetfelder läßt erkennen, daß es sich bei $(SN)_x$ um einen Supraleiter zweiter Art handelt. Bemerkenswert ist vor allen Dingen der Wert für $H_{c2\parallel}$. Auch in einem Supraleiter 2. Art (mit

beliebig kleiner Kohärenzlänge) existiert eine obere prinzipielle Grenze für H_{c2} [18]. Diese wird durch den Spin-Pauli-Paramagnetismus gegeben: Übersteigt die Polarisationsenergiedichte ($1/2\ \chi_n H^2$, χ_n = Spin-Suszeptibilität im normalleitenden Zustand, H = Magnetfeldstärke) die Kodensationsenergiedichte des Supraleiters, so ist der supraleitende Zustand energetisch ungünstiger als der normalleitende. Die Magnetfeldstärke, oberhalb, der dies der Fall ist, der supraleitende Zustand also nicht mehr existieren kann, nennt man paramagnetischer Grenzwert (H_p).
Die Autoren Azevedo et al. haben für $(SN)_x$ mit der BCS-Relation die Kondensationsenergie aus der Sprungtemperatur ermittelt und damit H_p ermittelt. Sie erhalten einen Wert von $H_p \approx 5{,}4$ kOe. Damit übersteigt $H_{c2\parallel}$ deutlich den paramagnetischen Grenzwert.

Der Grund für die extreme Anisotropie des kritischen Magnetfeldes läßt sich nicht eindeutig angeben. Die Autoren versuchen, ihre Meßergebnisse mit Hilfe zweier verschiedener Modelle zu erklären. In dem einen Modell wird die Existenz der Faserstruktur ignoriert und die Anisotropie des kritischen Magnetfeldes auf die Anisotropie der Fermifläche zurückgeführt. Dies führt mit einer Näherung nach Morris [11] zu einer Anisotropie der Kohärenzlänge. Sie erhalten mit einer groben Abschätzung für die Kohärenzlänge $\xi_\parallel(0)$ parallel zur Kettenrichtung bei der Temperatur T = 0 einen Wert von $\xi_\parallel(0) \approx 3500 \pm 1500$ Å, und für $\xi_\perp(0) \approx 135 \pm 15$ Å. Diese starke Anisotropie wäre allein mit einer Anisotropie in der effektiven Masse nicht zu erklären, da die Bandstrukturrechnungen [3] zeigen, daß das Verhältnis der Transferintegrale $t_\parallel/t_\perp \leq 9$ ist. Jedoch unter Hinzunahme einer anisotropen Lebensdauer der Leitungselektronen wäre evtl. eine solche Anisotropie der Kohärenzlänge möglich.
Das zweite Modell basiert auf einer isotropen Kohärenzlänge und geht davon aus, daß der Kristall aus einer Anzahl von parallelen, isolierten Fäden aufgebaut ist.
Beide Modelle ergeben keine sehr gute Beschreibung der Meßresultate. Bei Modell 1 sollte das Verhältnis $H_{c2\parallel}/H_{c2\perp}$ temperaturunabhängig sein, variiert jedoch in der Messung von 69 bei 250 mK bis zu 11,3 bei 50 mK. Die mit Hilfe des zweiten Modelles

berechnete Dicke der angenommenen Fäden sollte natürlich auch temperaturunabhängig sein, diese variiert jedoch von 255 Å bei 250 mK bis zu 365 Å bei 50 mK. Da die Diskrepanz im zweiten Modell geringer ist, und da vor allen Dingen mit Hilfe des zweiten Modelles die ebenfalls von den Autoren gemessene Abhängigkeit des kritischen Magnetfeldes von dem Winkel zwischen der Richtung der Ketten und der Richtung des Magnetfeldes sich wesentlich besser erklären läßt, meinen die Autoren, daß die Fadenstruktur den dominierenden Effekt bei der Anisotropie des kritischen Magnetfeldes liefert.
Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch Bickford et al., die ebenfalls Messungen des kritischen Magnetfeldes vorgenommen haben [(12)]. Sie erweitern diese Aussage auf Proben, die sich unter Druck bis zu 9,5 kbar befinden. Im Gegensatz zu Azevedo et.al. finden sie jedoch ebenfalls eine Anisotropie in der Ebene senkrecht zur Kettenrichtung. Das Verhältnis von H_{c2} in Richtung der c-Achse der monoklinen Einheitszelle zu H_{c2} in Richtung senkrecht dazu (in der a-c-Ebene) beträgt etwas mehr als 1/2. Die Autoren führen diese Anisotropie auf die (intrinsische) Bandstruktur zurück, indem sie sich auf bisher nicht veröffentlichten Rechnungen des Plasmatensors, abgeleitet aus Eigenschaften der Fermioberfläche berufen [(12)].
Ebenfalls eine Bestätigung dafür, daß es sich bei $(SN)_x$ um einen Supraleiter 2. Art handelt, sind die Messungen der Magnetisierung von $(SN)_x$ als Funktion der Temperatur von Dee et al. [(14)]. Die Magnetisierung wurde für die Magnetfeldrichtungen sowohl senkrecht als auch parallel zur Kettenrichtung bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken gemessen (s. Abb. 6) und daraus die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Magnetfeldstärke bestimmt (s. Abb. 7). Man erkennt (Abb. 6), daß die Probe im Vergleich zu einem BCS-Supraleiter (besonders für die Magnetfeldrichtung parallel zur Kettenrichtung) nur einen geringen Diamagnetismus aufweist. Außerdem ist eine deutliche Hysterese zu erkennen. Bei den Aufwärmkurven läßt man ein angelegtes Magnetfeld in die Probe einbrechen, während bei den Abkühlkurven ein Teil des vorhandenen Magnetfeldes aus der Probe verdrängt wird (Meißner-Effekt). Die Magnetisierungskurven (s. Abb. 7) zeigen einen ähnlichen Verlauf, wie für einen Supraleiter

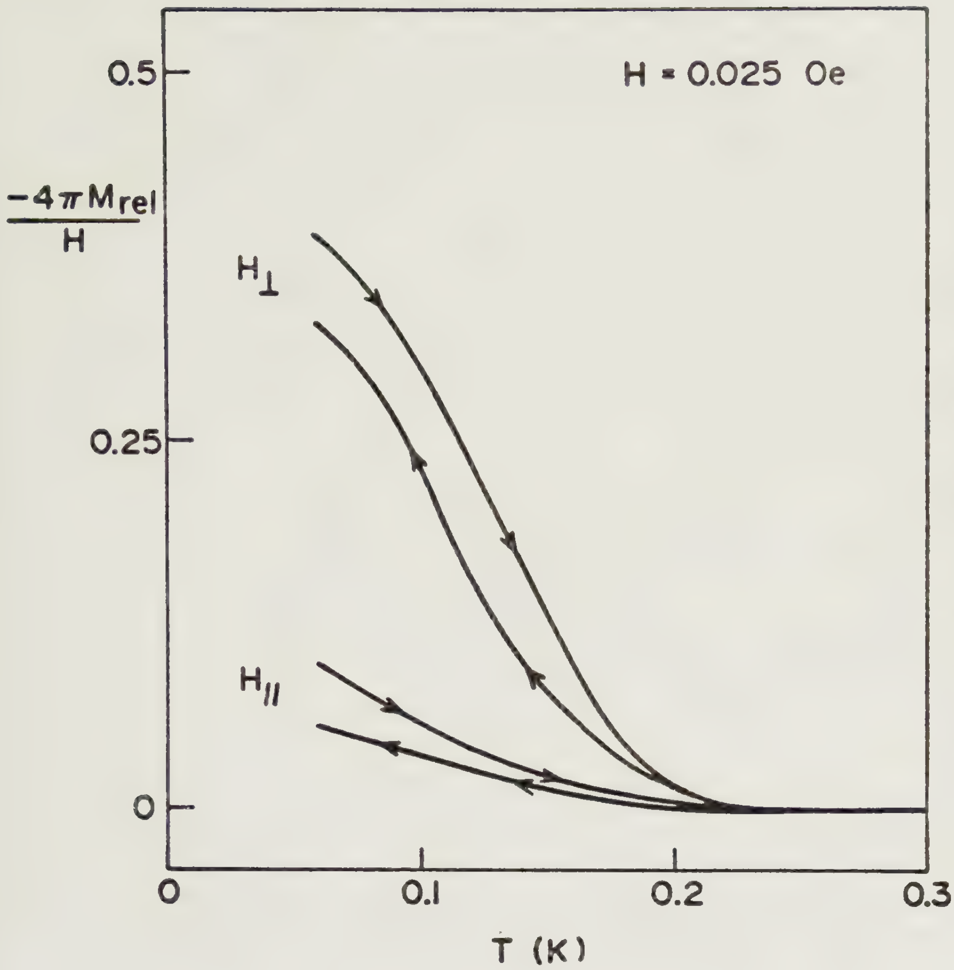


Abb. 6

Die Magnetisierung M_{rel} von $(SN)_x$ in Abhängigkeit von der Temperatur T mit Magnetfeldorientierungen parallel ($H_{\parallel}$) und senkrecht ($H_\perp$) zur Richtung der $(SN)_x$-Ketten. Die Pfeile zeigen an, ob die Autoren das Magnetfeld in die Probe eindringen lassen (Abkühlkurve) oder ein eingefrorenes Magnetfeld aus der Probe ausbrechen lassen (Aufwärmkurve). (Nach Ref. 14)

2. Art erwartet; Jedoch kann hier das Magnetfeld mit maximaler Magnetisierung nicht mit H_{c1} gleichgesetzt werden, da der Kurvenverlauf bis zu dieser Magnetfeldstärke keiner Geraden entspricht.
Die Autoren versuchten, ihre Messungen mit dem Modell paralleler, ungekoppelter Fäden zu erklären. Da sie dabei zu keinem Resultat gelangten, versuchten sie es mit einem Modell, bei dem zusätzlich Kurzschlüsse bzw. Josephson-Ströme zwischen den Fäden angenommenwurden. Dieses Modell erklärt die Meßergebnisse jedoch nur für einen Teil der Proben zufriedenstellend.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis sind die Messungen der Sprungtemperaturen von $(SN)_x$ unter hydrostatischem Druck. Erstmals wurde von Gill et al. festgestellt, daß mit zunehmendem Druck T_c ansteigt [(15)]. Eine quantitaiv genauere Darstellung wurde

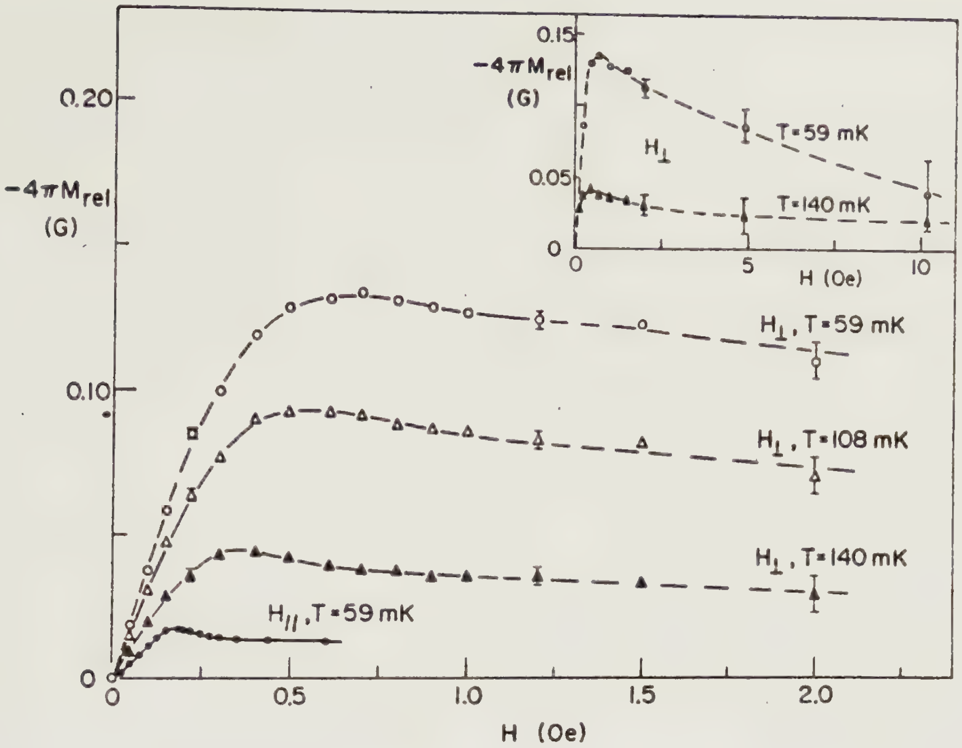


Abb. 7

Die Magnetisierung M_{rel} in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld H bei verschiedenen Temperaturen T und bei unterschiedlichen Magnetfeldorientierungen $H_{\parallel}$, $H_{\perp}$. (Nach Ref. 14)

von Müller et al. (16) gegeben und von Bickford (12) bestätigt. Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 8 gezeigt. Man erkennt, daß mit wachsendem Druck T_c linear ansteigt (bis über 500 mK), und oberhalb eines Druckes von ca. 9 kbardrastisch abfällt. Auch hier ist unklar, inwieweit intrinsische Eigenschaften des Materials für den Anstieg in T_c verantwortlich sind, oder ob wiederum die Faserstruktur eine entscheidende Rolle spielt. Die Autoren Müller et al. halten es für möglich, daß durch hydrostatischen Druck die Kopplung zwischen den Fäden erhöht wird und der eindimensionale Supraleiter (siehe Fluktuationen) mehr dreidimensional wird. Der drastische Abfall von T_c oberhalb von 9 kbar wird auf einen möglichen Phasenübergang zurückgeführt.

Mit Hilfe der Tunnelmethode konnten schon bei den verschieden-

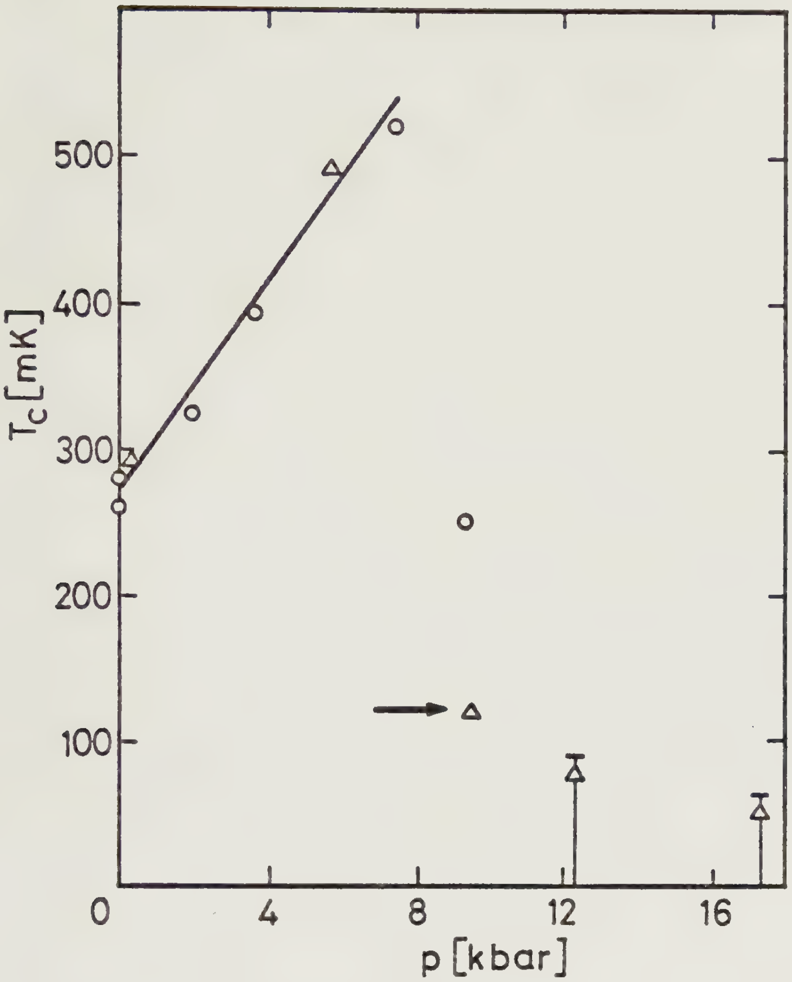


Abb. 8

Sprungtemperatur von supraleitendem $(SN)_x$ in Abhängigkeit vom hydrostatischen Druck, dem die Probe ausgesetzt ist. (Nach Ref. 16)

sten Supraleitern sowohl die intrinsischen Eigenschaften als auch der Einfluß bestimmter Geometrie- bzw. Oberflächenbeschaffenheiten nachgewiesen werden. Etwa gleichzeitig mit uns hat auch eine andere Gruppe (Hansma, Chaikin und Green [17]) versucht, Tunnelspektroskopie an supraleitendem $(SN)_x$ durchzuführen. Diese Gruppe hat ähnlich wie wir sowohl Kontakte zwischen $(SN)_x$ und anderen supraleitenden Materialien als auch $(SN)_x$ - $(SN)_x$-Kontakte hergestellt. Ebenso wie wir versuchten sie, Tunneldioden mit bevorzugter Tunnelrichtung der Elektronen parallel zu den $(SN)_x$-Ketten zu präparieren. Aus der Tatsache, daß bei den Messungen mit Supraleiter-$(SN)_x$-Dioden die Messungen die Zustandsdichte der supraleitenden Gegenelektrode

sehr schön wiederspiegelten, kann geschlossen werden, daß es tatsächlich gelungen ist, Tunnelkontakte herzustellen. Jedoch konnte bei keiner der Messungen irgendein Anzeichen der Supraleitung von $(SN)_x$ nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch bei allen Proben in der Abhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit von der an der Probe angelegten Spannung eine Widerstands-Nullpunktsanomalie. Die Autoren führen sowohl das Erscheinen der Nullpunktsanomalie als auch das Fehlen irgendwelcher Anzeichen der Supraleitung in $(SN)_x$ darauf zurück, daß die präparierten $(SN)_x$-Oberflächen Störungen der folgenden Art aufweisen:

Besteht bei einem Supraleiter-Supraleiter-Tunnelkontakt (s. Abb. 9, zwei Supraleiter S_1 und S_2 getrennt durch eine dünne Schicht eines Isolators I) die Oberfläche des einen Supraleiters nicht aus homogenem Material, sondern aus kleinen nur schwach miteinander gekoppelten Bereichen, so kann ein einzelnes zusätzliches Elektron für eines dieser kleinen Partikel eine beträchtliche Aufladung bedeuten und damit eine Anhebung des gesamten elektronischen Bandschemas. Das bedeutet aber, daß

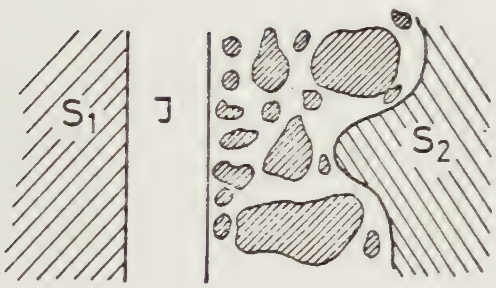


Abb. 9

Tunnelkontakt zweier Supraleiter S_1 und S_2 getrennt durch einen Isolator I. Die Oberfläche des einen Supraleiters (S_2) besteht aus kleinen voneinander isolierten Bereichen.

für kleine Spannungen am Tunnelkontakt (Spannungen kleiner als der Aufladungsenergie der Partikel entspricht) ein Elektron von dem ungestörten Supraleiter zu einem der Partikel nur dann tunneln kann, wenn gleichzeitig ein Elektron von diesem Partikel zu einem anderen Partikel tunnelt. Dies führt zu einer Er-

höhung des Widerstandes bei kleinen Spannungen wie von Hansma et al. beobachtet. Diese kleinen Partikel weichen in ihren physikalischen Eigenschaften wahrscheinlich von den Eigenschaften des übrigen Kristalles ab und sind möglicherweise nicht supraleitend.
Für das Abweichen unserer Tunnelergebnisse zu supraleitendem $(SN)_x$ von denen von Hansma et al. erzielten, werden in Kapitel V einige Erklärungsmöglichkeiten gegeben.

Die in diesem Kapitel erwähnten Arbeiten stellen nur einen kleinen Bruchteil der veröffentlichten physikalischen Arbeiten über $(SN)_x$ dar. Es wurden die Arbeiten herausgegriffen, die einen besonders engen Bezug zu denen in dieser Arbeit dargestellten Messungen haben.

III. Spezielle experimentelle Problematik und deren Bewältigung

a. Allgemeines

Hat man sich vorgenommen Tunnelspektroskopie an supraleitendem $(SN)_x$ durchzuführen, so sieht man sich unmittelbar vor folgen- Probleme gestellt:

1. die üblichen, konventionellen Methoden zur Herstellung von Tunnelkontakten versagen bei diesem Material. Aufgedampfte $(SN)_x$-Filme werden nicht supraleitend und das Erstellen von frischen Spaltflächen im Vakuum und anschließendes Aufdampfen einer Gegenelektrode ist wegen der speziellen faserigen Struktur von $(SN)_x$ nicht möglich.
2. Die Kristalle haben nur geringe Abmessungen. Ihre Länge beträgt ca. 2-4 mm und die Abmessungen der zwei übrigen Dimensionen 0,1-3 mm.
3. Die Übergangstemperatur T_c des Supraleiters $(SN)_x$ liegt bei ca. 300 mK. Damit befindet man sich bei einer Temperatur, unterhalb der der technologische Aufwand zum Erreichen dieser Temperaturen sprunghaft ansteigt. Die Bedeutung dieser zusätzlichen Schwierigkeit zeigt sich z.B. in der verschwindend geringen Anzahl von Tunnelmessungen unterhalb 0,3 K.

4. Da bei Tunnelmessungen eine große Anzahl von bekannten (und unbekannten) Effekten auftreten können, ist zu deren Klassifizierung eine oftmalige Wiederholung von Probenpräparation und anschließender Messung notwendig. Dies ist insbesondere in Verbindung mit dem vorangegangenen Punkt erschwerend.

5. Die Lagerung von Tunneldioden bei Zimmertemperatur und an der Luft kann durch chemische- und Diffusionsprozesse zur Veränderung und Zerstörung der Tunnelkontakte führen. Dieser Umstand ist, wie sich herausstellte besonders für $(SN)_x$ von Bedeutung, da dieses Material sich bei Lagerung an Luft zersetzt und seinen metallischen Charakter verliert. Beim Einbau der Proben in konventionelle ^3He-^4He-Mischkryostaten befindet sich die Probe sowohl in Luft als auch bei Raumtemperatur (1/2-5 Stunden).

6. Man kann bisher kaum auf Erfahrungen aus Tunnelmessungen an Supraleitern mit kleinem T_c ($T_c < 300$ mK) zurückgreifen. Wie in Kapitel V.a. gezeigt wird, kann dies leicht zu Mißverständnissen führen.

Unser vordringlichstes Ziel war es, den Zugang zu den erforderlichen Temperaturen wesentlich zu erleichtern. Dazu wurde ein ^{3}He-^{4}He-Mischkryostat entwickelt, der zwar in seiner prinzipiellen Funktionsweise als Mischkryostat den konventionellen Mischkryostaten gleicht, der aber in der Einfachheit der Handhabung und vor allen Dingen in der Schnelligkeit des Probenwechsels derart von konventionellen Mischkryostaten abweicht, daß wir ihn als ganz wesentlichen Fortschritt in der Tiefsttemperaturtechnologie ansehen. Die Arbeitsweise dieses Mischkryostaten wird im nächsten Kapitel ausführlich beschrieben.
Bezugnehmend zu den Punkten 1,2 und 5 sei folgendes bemerkt: ermutigt durch eigene Ergebnisse (an $SrTiO_{3-x}$-In-Kontakten) und Ergebnisse anderer, die in letzter Zeit mit unkonventionellen (zum Teil sogar exotischen [19]) Präparationsmethoden erzielt wurden, versuchten wir die Präparation der Tunnelkontakte auf die einfachste denkbare Weise: durch Berührung der beiden Gegenelektroden an Luft. Dabei sollten aber beide Materialien frisch gespalten sein, die Spaltflächen sehr schnell zusammengeführt werden und sofort nach dem Kontakt auf 77 K abgekühlt werden (Punkt 5), um unkontrollierbar ablaufende Reaktion (Diffusion, chemische Reaktion) zu unterbinden. Diese Methode, die auch bei $SrTiO_{3-x}$ mit In als Gegenelektrode erfolgreich war, sollte auch bei $(SN)_x$ ebenfalls mit In als Gegenelektrode zum Ziele führen. Während jedoch bei $SrTiO_{3-x}$-In-Kontakten sich eine Schottky-Barriere ausbildet, ist der Ursprung der Tunnelbarriere bei $(SN)_x$-In-Kontakten nicht geklärt. Wir können nur soviel sagen, daß sich bei den $(SN)_x$-In-Dioden keine Schottky-Barriere ausbildet.

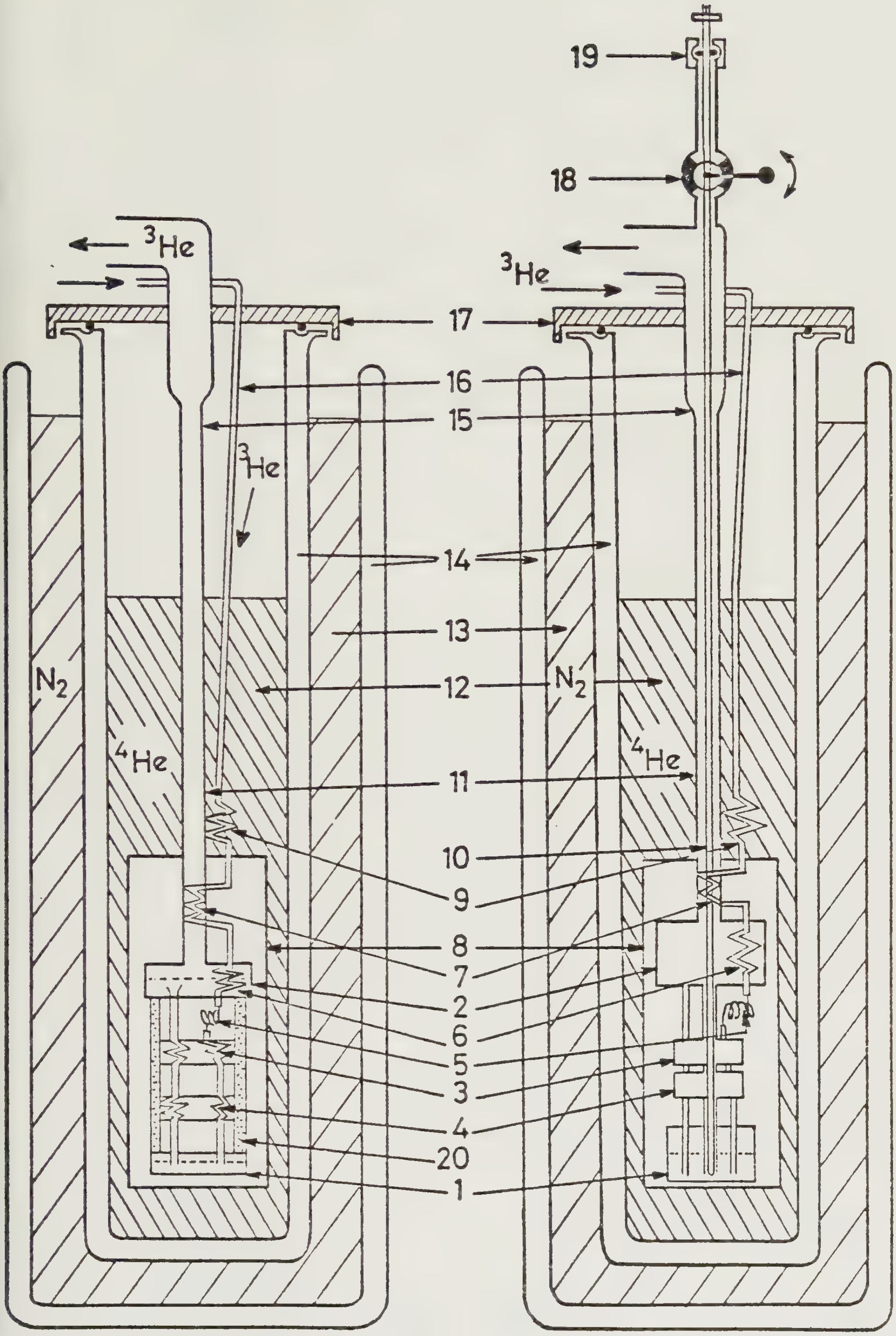
Wegen der geringen Abmessungen der Proben wurden die Präparationen der Kontakte unter einem Stereomikroskop durchgeführt. Es mußte dabei in Kauf genommen werden, daß einige der Dioden

wegen der schnellen Präparation defekt waren (Kurzschlüsse und Ähnliches).
Da bisher allgemein nur geringe Erfahrungen mit Supraleitern kleiner Energielücke ($T_c \leq 300$ mK) gemacht wurden, also diesbezüglich kaum Literatur vorliegt, haben wir außer an $(SN)_x$-In-Kontakten ebenfalls Messungen an $SrTiO_{3-x}$-In-Tunneldioden durchgeführt, dabei T_c von $(SN)_x$ ungefähr gleich dem von $SrTiO_{3-x}$, und die Präparation der Tunnelkontakte wurde auf ähnliche Weise durchgeführt[20]. Zudem sind die Interpretationen der Meßergebnisse der $SrTiO_{3-x}$-In-Dioden einfacher als die der $(SN)_x$-In-Dioden, da nachgewiesenermaßen [21] die $SrTiO_{3-x}$-Kristalle als Ganzes supraleitend werden (Bulk-Supraleiter), was für $(SN)_x$ nicht angenommen werden kann (siehe Kapitel II), und bei $SrTiO_{3-x}$ keine Faserstruktur (und damit auch kein Restwiderstand im supraleitenden Zustand) vorliegt. Die Messungen an den $SrTiO_{3-x}$-In-Dioden wurden zum Vergleich mit dem Ergebnis der $(SN)_x$-In-Dioden herangezogen, <u>ohne</u> dabei genauere physikalische Aussagen über das Material $SrTiO_{3-x}$ machen zu wollen. Zudem wurden noch Rechnungen des Tunnelspektrums erstellt, die unseren Gegebenheiten angepaßt waren, und ebenfalls zum Vergleich herangezogen.

b. <u>Entwicklung eines speziellen Mischkryostaten</u>

Der ^3He-^4He-Mischkryostat stellt das derzeit meistbenutzte Gerät dar zur Kühlung von physikalischen Proben auf Temperaturen unterhalb von 0,3 K.
Man macht sich dabei die physikalischen Eigenschaften des Gemisches aus den beiden flüssigen He-Isotopen ^3He und ^4He unterhalb von 0,8 K zunutze [22]. Unterhalb von 0,8 K mischen sich die beiden Isotope nicht mehr in beliebigem Verhältnis, und es bilden sich zwei voneinander separierte Phasen: eine Phase mit konzentriertem ^3He mit einer darin gelösten temperaturabhängigen Menge ^4He und einer entsprechenden konzentrierten ^4He-Phase. Sehr wesentlich dabei ist, daß bei weiterem Erniedrigen der Temperatur ($T \rightarrow 0$) der im ^4He gelöste Anteil an ^3He nicht verschwindet, sondern sich einem Grenzwert von ca. 6,3 % annähert. Dieser verdünnte ^3He-Anteil verhält sich in dem superfluiden ^4He gasähnlich und soll im folgenden Quasigas genannt werden. Man erhält somit eine Phasengrenze zwischen flüssigem ^3He und dem ^3He-Quasigas, wobei die Konzentraton des Quasigases auch bei $T = 0$ einen endlichen Wert (6,3 %) aufweist.
Der eigentliche Kühleffekt beruht auf einem "Verdampfen" [23] von ^3He aus der konzentrierten Phase in die Quasigasphase.

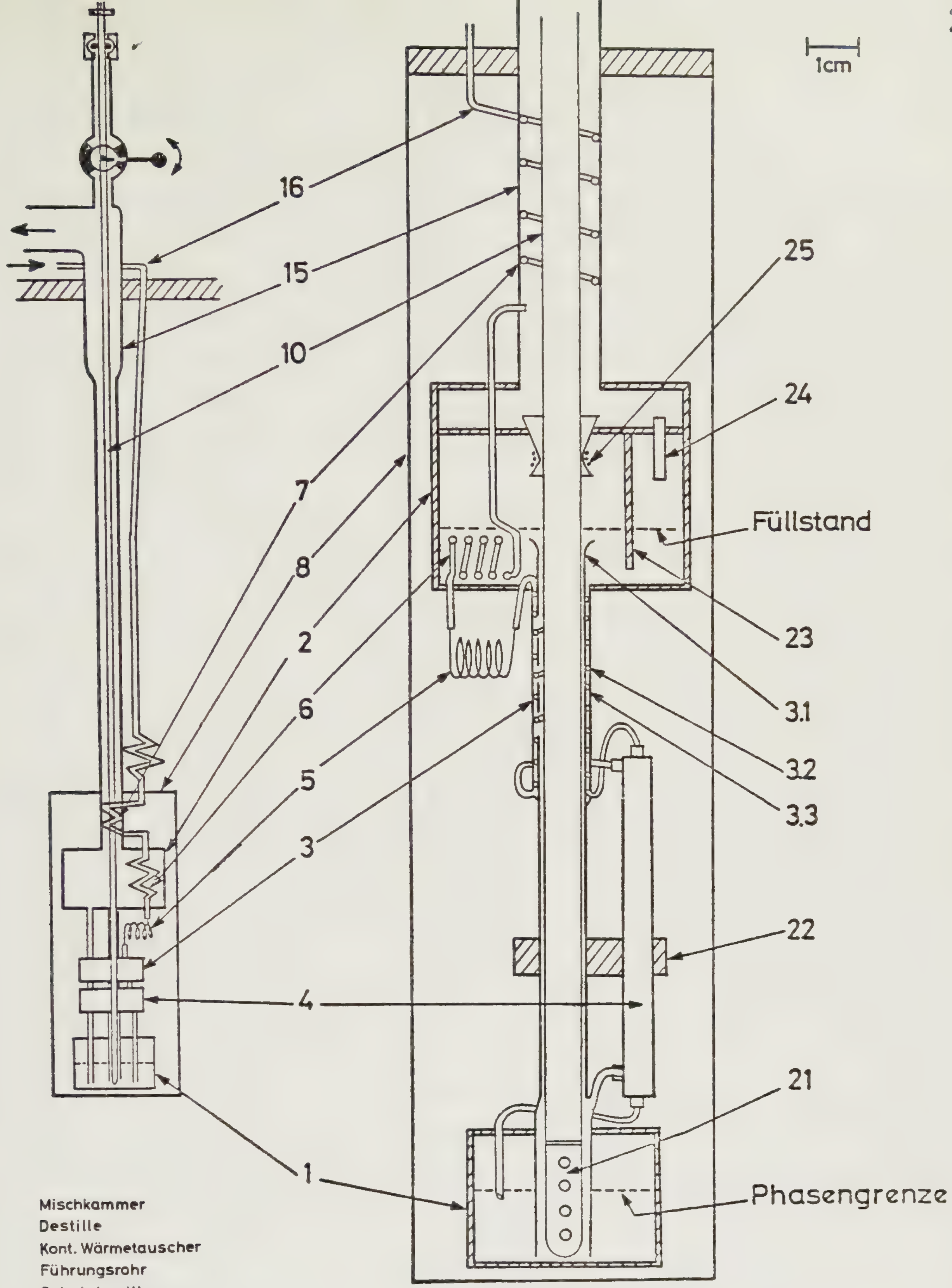
Der Kühlvorgang findet in einer separaten Kammer, der sog. Mischkammer statt. Damit die Entspannung des ^3He in das superfluide ^4He kontinuierlich erfolgen kann, müssen an anderer Stelle Quasigas und ^4He wieder voneinander separiert werden. Dazu stehen zwei verschiedene Methoden zur Verfügung: entweder man benutzt ein Superfilter, das vorwiegend für superfluides ^4He durchlässig ist, oder man verwendet eine Flüssigkeit-Gas-Phasengrenze als Filter, die überwiegend für ^3He (höherer Dampfdruck) durchlässig ist.
Die meist gebräuchliche Methode zur Trennung des Gemisches ist die letztere, bei der ^3He zirkuliert. Auch der hier beschriebene Kryostat ist ein Mischkryostat mit ^3He-Zirkulation. Wie weiter unten gezeigt wird ist gerade in unserem Fall dieser Punkt wegen der vergleichsweise hohen spezifischen Wärme von



1	Mischkammer
2	Destille
3	Kont. Wärmetauscher
3.1	Führungsrohr
3.2	Spiral-kapillare
3.3	Außenrohr
4	Diskrete Wärmetauscher
5	Drosselkapillare
6	Wärmetauscher
7	Wärmetauscher
8	Vakuumbehälter
9	Warmetauscher
10	Probenstab
11	Strahlenschutzblech
12	Heliumbad
13	Stickstoffbad
14	Vakuumbehälter
15	^{3}He - Abpumrohr
16	^{3}He - Einlaßrohr
17	Deckel
18	Ventil
19	Quetschdichtung
20	Halterung
22	Kupferblock
23	Trennwand
24	VA-Röhrchen
25	Abstreifer

Abb. 10

Schematische Zeichnung a. eines konventionellen, b. des hier beschriebenen Mischkryostaten mit Probenstab (10) und Schleuse (18,19) für direktes Einschleusen des Probenstabes mit Probe in die Mischkammer (1).



1	Mischkammer
2	Destille
3	Kont. Wärmetauscher
3.1	Führungsrohr
3.2	Spiral-kapillare
3.3	Außenrohr
4	Diskrete Wärmetauscher
5	Drosselkapillare
6	Wärmetauscher
7	Wärmetauscher
8	Vakuumbehälter
9	Warmetauscher
10	Probenstab
11	Strahlenschutzblech
12	Heliumbad
13	Stickstoffbad
14	Vakuumbehälter
15	^{3}He - Abpumrohr
16	^{3}He - Einlaßrohr
17	Deckel
18	Ventil
19	Quetschdichtung
20	Halterung
22	Kupferblock
23	Trennwand
24	VA-Röhrchen
25	Abstreifer

Abb. 11

a. Schematische Zeichnung des neuen Mischkryostaten (ohne Stickstoff- und Helium-Dewar).

b. Vergrößerte Darstellung des Tieftemperaturteiles.

^3He sehr wesentlich.
In Abb. 10 ist schematisch der Aufbau eines ^3He-^4He-Mischkryostaten mit ^3He-Zirkulation gezeigt, mit Mischkammer (1), Destille (2), Wärmetauschern (3), (4), (6), (7) und (9), Drosselkapillare (5), Vakuumbehälter (8), Strahlenschutzbleche (11), Heliumbad (12), Stickstoffbad (13), Vakuumbehälter (14), ^3He-Abpumprohr (15), ^3He-Einlaßrohr (16) und Deckel (17).
Von einem externen Pumpsystem wird mit Hilfe der Drosselkapillare (5) ein Druckgefälle zwischen Abpumprohr (15) und ^3He-Einlaßrohr erzeugt.
Der ^3He-^4He-Mischkryostat stellt das derzeit einzige System dar, mit dem Proben unterhalb von 0,3 K kontinuierlich gekühlt werden können. Es mußten jedoch bis zum Zeitpunkt der Entwicklung des hier beschriebenen Kryostaten folgende Nachteile in Kauf genommen werden:
Wollte man eine in der Mischkammer befindliche Probe gegen eine neue austauschen, so mußte der Kryostat aufgewärmt werden, alle Wärmeschutzmäntel entfernt, Tieftemperaturdichtungen aufgebrochen, die Probe ausgetauscht, die Tieftemperaturdichtungen wieder erstellt, Leck-getestet, und der ursprüngliche Aufbau des Kryostaten wieder hergestellt werden. Dieser ganze Vorgang birgt erstens für den Kryostaten einige Risiken wie z.B. das Enstehen von Lecks, und zweitens steht oft der Zeitaufwand für den Probenwechsel (ca. 1 Woche) in keinem Verhälnis zu der eigentlichen Meßzeit.
Mit dem im Folgenden beschriebenen Mischkryostaten ist es gelungen, einen Kryostaten zu entwickeln, bei dem all die hier genannten Schwierigkeiten umgangen werden: die Probe wird in einem Probenstab befindlich von außerhalb des Kryostaten direkt in die Mischkammer eingeschleust. Auf entprechende Weise kann die Probe wieder aus dem Kryostat entfernt werden und der Probenwechsel während des Betriebs des Kryostaten beliebig oft wiederholt werden. Die Zeit für den Probenwechsel beträgt 10 Minuten. Nach dieser Zeit befindet sich die Probe bereits bei einer Temperatur von 200 mK.
Die Konstruktion des Kryostaten ist im Einzelnen auf folgende Weise durchgeführt.
Die Hauptschwierigkeit besteht darin, beim Einschleusen des

Probenstabes, die in ihm enthaltene Wärme möglichst schnell abzuleiten und die Wärmeleitung innerhalb des Probenstabes möglichst gut thermisch abzufangen. Deshalb bestand die Grundkonzeption darin, einen möglichst guten thermischen Kontakt des Probenstabes zu allen wichtigen Teilen und Temperaturstufen des Kryostaten herzustellen. Dies wurde verwirklicht (s. Abb. 11), indem der Probenstab (10) sich innerhalb des Abpumprohres (15) (und damit über Gaskopplung in thermischem Kontakt zum Heliumbad), der Destille (2), der Wärmetauscher (7) und (3), der Mischkammer (1) und in thermischem Kontakt zu den diskreten Wärmetauschern (4) befindet. Wesentlich dabei ist der Wärmetauscher (3), der aus einem mehrfach seitlich durchbohrten Führungsrohr für den Probenstab (3.1), einer zur Spirale gewickelten Kapillare (Durchmesser außen: 0,7 mm, innen 0,5 mm) (3.2), einem Außenrohr (3.3) und dem Probenstab selbst besteht. Das konzentrierte ^{3}He fließt durch die Kapillare (3.2) nach unten, während das Quasigas aus der Mischkammer sich zwischen den Wicklungen der Kapillare auf einer Spiralbahn nach oben bewegt. Das Quasigas hat dabei direkten Kontakt zu allen Teilen des Wärmetauschers (3) einschließlich des Probenstabes, was ein optimales thermisches Abfangen aller mit der Mischkammer verbundener Teile bewirkt.
Auf diese Weise wird es ermöglicht, daß der Wärmetauscher (3) neben seiner Hauptfunktion mehrere Funktionen zugleich erfüllt:

1. Führungsrohr für den Probenstab
2. Abfänger des Wärmestromes von Destille zur Mischkammer
3. (mit seiner Verlängerung nach unten:) Halterung der Mischkammer, sodaß die zerbrechlichen Keramik- oder Graphithalterungen entfallen.

Der Wärmetauscher (4) steht hier stellvertretend für mehrere hintereinander geschaltete diskrete Wärmetauscher, die über Kupferblöcke (22) thermisch mit der Verlängerung des Führungsrohres verknüpft sind. Das untere Ende des Führungsrohres ist aufgeweitet und fast bis auf den Boden der Mischkammer gezogen, sodaß das in der Mischkammer befindliche konzentrierte ^{3}He eingesperrt ist und nicht durch das Führungsrohr des Probenstabes zur Destille entweichen kann.

Damit nicht über ^{4}He-Filmfluß der Anteil von ^{4}He an dem zirkulierendem Gas zu groß wird, wurde die Destille durch eine Trennwand (23) in zwei Gasräume unterteilt. In dem rechten Gasraum wird durch ein elektropoliertes VA-Röhrchen ^{3}He-Gas abgepumpt, während in dem linken Raum mittels einer trichterförmigen Verengung mit Heizung (25) der am Probenstab hochkriechende ^{4}He-Film verdampft werden kann. Der ^{4}He-Dampf kondensiert wieder an den Wänden des linken Gasraumes. Das flüssige ^{3}He-^{4}He-Gemisch kann unter der Trennwand (23) von einem Raum in den anderen fließen. Diese Filmflußunterdrückung ist jedoch noch nicht technisch ausgereift und könnte durch eine bessere thermische Trennung der beiden Gasräume noch verbessert werden. Das Verhältnis von zirkulierenden ^{3}He-Atome zu ^{4}He-Atome beträgt je nach Destillentemperatur 3:1 bis 5:1.

Von dem hier beschriebenen Kryostatentyp wurden bereits drei Exemplare hergestellt und getestet. Sie zeigen übereinstimmend folgende Testergebnisse:

1. Zeit für den Probenwechsel: (statt wie bisher ca. 1 Woche)

   10 Minuten

   Die Probe befindet sich nach den 10 Minuten bereits bei einer Temperatur von 0,2 K. Sie erfährt also in weniger als 10 Minuten einen Temperatursturz von Zimmertemperatur auf 0,2 K. Nach weiteren 20 Minuten hat der Kryostat seine Endtemperatur erreicht.

2. Endtemperatur im kontinuierlichen Betrieb:
   ohne Wärmetauscher (4):

   45 ± 5 mK

   Die Endtemperatur der Kryostaten mit eingebauten Wärmetauschern (4) konnte noch nicht ermittelt werden. Wir erwarten jedoch eine Endtemperatur bei geeigneten Wärmetauschern (4) von unter 10 mK.

3. <u>Kälteleistung bei 0,1 K:</u>

1000 erg/s bei einer ^{3}He-Zirkulationsrate von $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ Mol/s.

Die Probenkammer (21) ist mehrfach durchbohrt und wird somit von dem zur Destille strömenden Quasigas durchflutet. Damit ist eine optimale thermische Ankopplung der Probe gewährleistet.

Es sei hier noch auf ein Problem eingegangen, das bisher noch nicht erwähnt wurde, das aber einer gesonderten Behandlung bedarf: die Wärmeleitung des zwischen Probenstab (10) und Führungsrohr (3.1) eingesperrten superfluiden Heliums.

Dazu wurde folgendes Experiment durchgeführt: während des Betriebes des Mischkryostaten wurde der Probenstab aus dem Führungsrohr (3.1) entfernt. Der dadurch im Führungsrohr frei gewordene Raum wird von einem Teil des in der Destille befindlichen Heliums aufgefüllt. Dadurch entsteht eine Flüssigkeitssäule von ca. 8 mm Durchmesser, die Mischkammer und Destille miteinander verbindet. Die Destillentemperatur wurde auf ca. 0,9 K eingestellt. Wird nun die Mischkammertemperatur erniedrigt, so strömt die normalfluide Komponente des ^{4}He getrieben von einem Gradienten im osmotischen Druck von der Destille zur Mischkammer. Die aus dieser Eigenschaft des ^{4}He resultierende gute Wärmeleitfähigkeit sollte, so würde man wegen der geringen Länge (7 cm) und des großen Durchmessers der Heliumsäule, Mischkammer und Destille thermisch kurzschließen. Die Messung ergab jedoch folgendes:
Bei einer ^{3}He-Zirkulationsrate von $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/s stellte sich in der Mischkammer eine Temperatur von 150 mK ein. Dieses Ergebnis ist überraschend, und es ist sicherlich lohnenswert in dieser Hinsicht genauere quantitative Untersuchungen zu unternehmen. Qualitativ ist die hohe Temperaturdifferenz zwischen Mischkammer und Destille wohl damit zu erklären, daß der normalfluiden ^{4}He-Komponente das Quasigas aus der Mischkammer entgegenströmt und somit für das ^{4}He einen Strömungswiderstand darstellt.

Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, daß die Wärmeleitfähigkeit des zwischen Probenstab und Führungsrohr (3.1) eingesperrten ^4He bei nur einigermaßen am Probenstab enganliegendem Führungsrohr zu vernachlässigen ist.

Der hier beschriebene Kryostat hat sich außer bei Tunnelmessungen ebenso bei Messungen der Übergangstemperatur von Supraleitern und der Suszeptibilität und damit bei insgesamt über 100 Probenwechseln ausgezeichnet bewährt.

Der Kryostat wurde bereits von der Firma Philips und an einigen Universitäten in seiner ursprünglichen und von der Firma SHE in einer etwas abgewandelten Form nachgebaut.

Die wesentlichen Neuerungen des Kryostaten sind seid dem 1.4. 1977 patentrechtlich geschützt. Deutsches Patentamt, Aktenzeichen P 27 44 346.5-52.

c. Tunnelelektronik

Eine bewährte Methode zur Bestimmung der differentiellen Leitfähigkeit bzw. des differentiellen Widerstandes von Tunneldioden in Abhängigkeit von der am Tunnelkontakt anliegenden Spannung stellt die folgende Technik dar:
Einen durch die Diode fließenden Gleichstrom, der die Gleichspannung an der Diode festlegt, wird ein Wechselstromsignal ($\Delta I \sin \omega t$) kleiner Amplitude (≈10-100 µV) überlagert. Dabei besteht die Möglichkeit, entweder ΔI selbst konstant zu halten und die an der Diode anliegende und ΔI entsprechende Spannung ΔU zu messen oder ΔU konstant zu halten und ΔI zu bestimmen. Die Meßgrößen ΔI bzw. ΔU werden mit Hilfe der Lock-in Technik nachgewiesen. Man erhält somit entweder die differentielle Leitfähigkeit $\Delta I/\Delta U$ oder den differentiellen Tunnelwiderstand $\Delta U/\Delta I$. Es ist die einfachere Methode, ΔI konstant zu halten, da dies leicht durch einen hochohmigen Serienwiderstand R_o zum Tunnelkontakt R_{pr} bewerkstelligt werden kann (s. Abb. 13). Ein Teil unserer Messungen wurde nach dieser Methode durchgeführt, wobei die verfeinerte konkrete Durchführung dieser Grundschaltung (Brückenschaltung) einer Konventionellen Adler-Jackson Elektronik entspricht[24]. Die zweite Meßmethode, ΔI konstant zu halten, ist (in vielen Fällen) entsprechend zu verwirklichen (s. Abb. 14): mit einem niederohmigen Widerstand(R_1) pa-

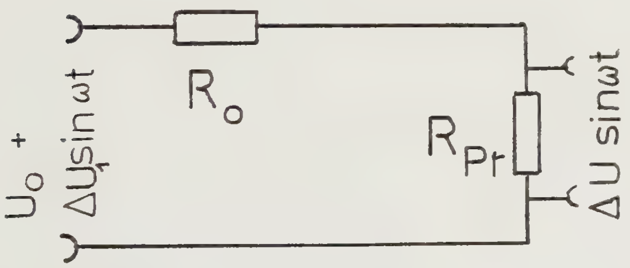


Abb. 13

Schaltung zur Messung des differentiellen Widerstandes.

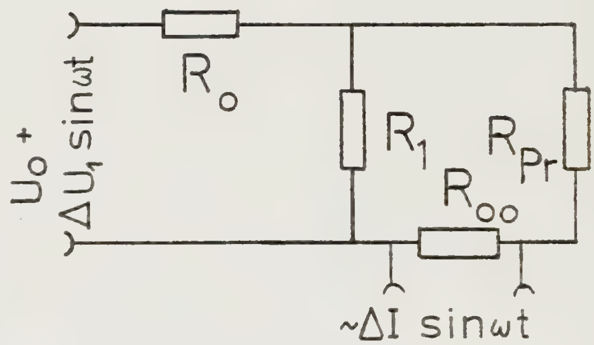


Abb. 14

Schaltung zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit.

rallel zum Probenwiderstand ($R_1 \ll R_{pr}$). Das Wechselspannungssignal am Widerstand R_{oo} ($R_{oo} \ll R_{pr}$) ist ein Maß für den durch die Probe fließenden Wechselstrom ($\Delta I \sin \omega t$).

Hierbei tritt jedoch die Schwierigkeit auf, daß beim Vorhandensein von Übergangswiderständen (R_k) an den Stromzuführungskontakten der Diode ΔU am Tunnelkontakt für $R_k \approx R_{pr}$ keineswegs mehr konstant ist. Ganz besonders kritisch sind dabei Übergangswiderstände, die nichtohm'sches Verhalten zeigen, also je nach Größe des durch die Probe fließenden Gleichstromes ihren Wert verändern, was bei der Art unserer Probenpräparation der Fall ist. Um dem entgegenzuwirken, besteht die Möglichkeit, ΔU zu messen und bei Veränderung des Wertes von ΔU entsprechend nachzuregeln. Geräte mit derartiger Arbeitsweise werden auf dem Elektronikmarkt angeboten. Diese Geräte besitzen jedoch den Nachteil, daß die für die Messung wichtigen Parameter entweder nur diskret eingestellt werden können, wie z.B. ΔU, oder manche Parameter überhaupt nicht verändert werden können wie z.B. die Phasenlage des Modulationssignals zu der des Meßsignals.

Wir haben deshalb einen Regelkreis erstellt, der auf einfache Art ΔU konstant hält und eine Variation aller für die Messung wichtigen Parameter ermöglicht. In Abb. 15 ist die Arbeitsweise der Schaltung schrittweise dargestellt:

Die Spannung am Tunnelkontakt $\Delta U \sin \omega t$ wird mit dem Differenzverstärker (DV) um den Faktor V verstärkt ($V \Delta U \cdot \sin \omega t$), danach mit Hilfe des Lock-ins nochmals verstärkt und gleichgerichtet ($V' \Delta U$) und dieses Lock-in Ausgangssignal von einer konstanten Spannung A subtrahiert ($A - V' U$). Das so gewonnene Signal wird mit dem Verstärker (S) um den Faktor α, ($A' - V'' U$ mit $\alpha A = A'$ und $\alpha V' = V''$) angehoben und mit dem Lock-in Referenzsignal multipliziert ($C(A' - V'' U) \sin \omega t$). Das Ausgangssignal des Multiplizierers (X) wird über die Widerstände R_o und R_{oo} der Probe zugeführt und erscheint am Tunnelkontakt um den Faktor ß abgeschwächt ($C(A' - V'' U) \sin \omega t$, mit $ßC = C'$).

Dies stellt einen Proportionalregelkreis dar mit der Bedingung:

$$C'(A' - V'' U) = U \quad \text{oder}$$

$$U = \frac{A'}{C'^{-1} + V''} \qquad (2)$$

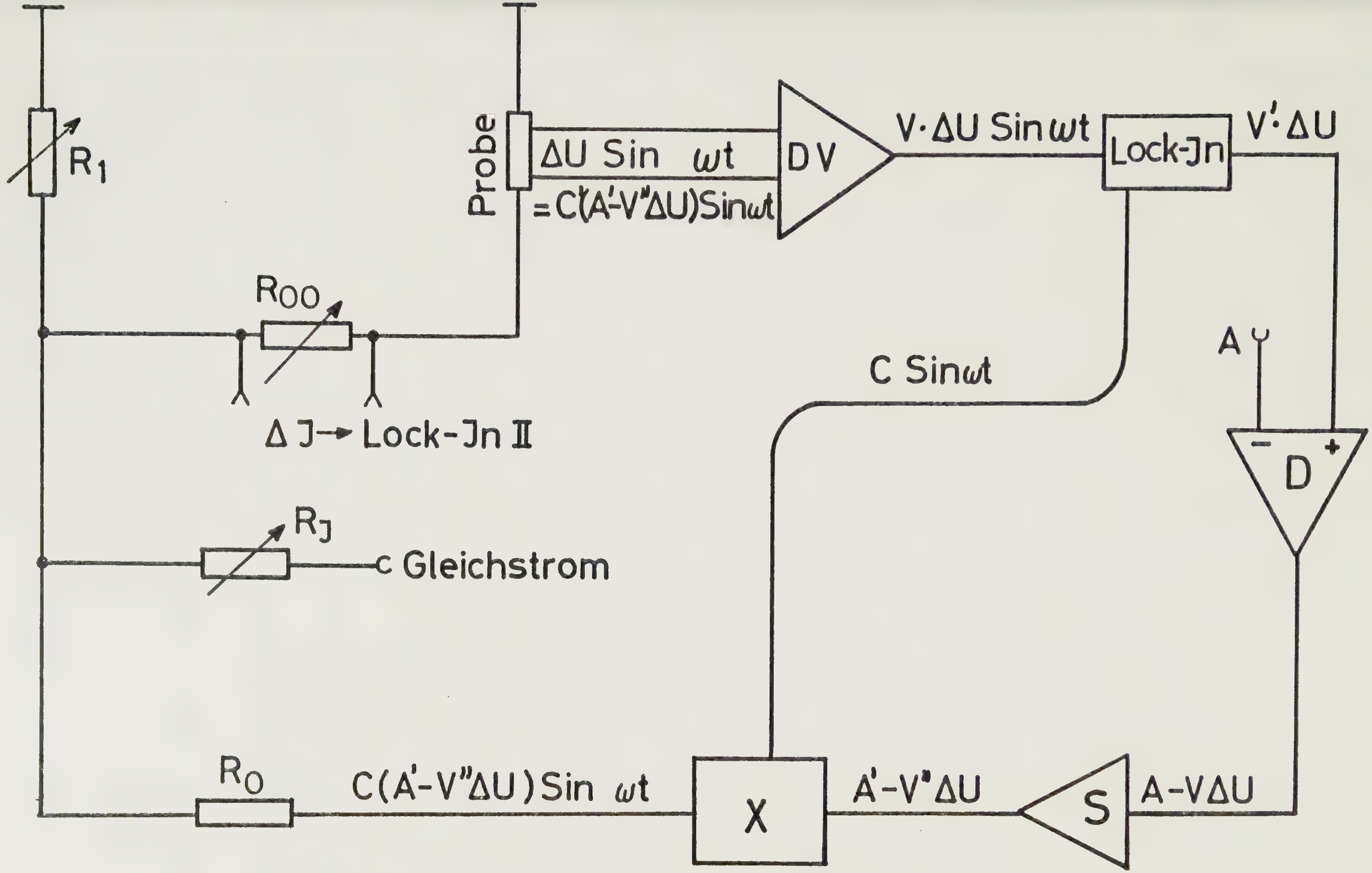


Abb. 15

Regelkreis zur Stabilisierung der Wechselspannungsamplitude am Tunnelkontakt ΔU und zur Messung der differentiellen Leitfähigkeit ΔI/ΔU.

dabei sind A' und V" Konstanten, während C' sich ändert, wenn der Probenwiderstand bzw. die Übergangswiderstände zur Probe variieren. Damit U konstant also unabhängig von C' ist, muß folgende Bedingung erfüllt sein: $C'^{-1} \ll V"$ diese Bedingung ist aber leicht zu erfüllen, da V" unabhängig von C' eingestellt werden kann. Die Größe von ΔU kann dann über die Variation von A kontinuierlich verändert werden. Eine evtl. Phasenverschiebung des Signals am Tunnelkontakt gegenüber dem Referenzsig- des Lock-ins kann mit Hilfe eines im Lock-in eingebauten Phasenschiebers ausgeglichen werden. Weiterhin können variiert werden:

Der Widerstand R_1. Die in der Stromzuführung der Probe eingefangenen Störsignale (vorwiegend Netzbrummen) werden zum Teil über den Widerstand R_1 zur Masse abgeleitet. Deshalb soll R_1 einen möglichst kleinen Wert besitzen. Eingeschränkt wird diese Forderung dadurch, daß der Ausgangsstrom des Multiplizierers (X) (Operational Transconductance Amplifier CA3080) begrenzt ist.

Der Widerstand R_{oo}. Das an diesem Widerstand gemessene Wechselspannungssignal ist ein Maß für die Wechselstromamplitude ΔI der Probe. Das Wechselspannungssignal wird mit Hilfe eines Differenzverstärkers (Par 113, Eingangsimpedanz $Z_i = 10\ M\Omega$) an R_{oo} abgegriffen, einem Lock-in zugeführt und phasenempfindlich detektiert. Dieser zweite Lock-in wird in einem externen Modulationssignal, dem Refernzsignal des ersten Lock-ins, gesteuert. Um ein möglichst günstiges Signal- zu Rauschverhältnis zu erhalten, sollte der Widerstandswert von R_{oo} möglichst groß (jedoch $\leq 10^{-3} Z_i$) gewählt werden. Eine obere Grenze stellt auch hier die endliche Belastbarkeit des Ausgangs von X dar.

Die Zeitkonstante des zweiten Lock-ins.

Der Widerstand R_I. Mit diesem kann der zu durchfahrende Spannungsbereich der Diode eingestellt werden. Der Widerstand R_o schützt den Multiplizierer X vor zu hohen Gleichspannungen am Ausgang.

Mit der im Lock-in eingebauten und wählbaren Zeitkonstanten kann die Zeitkonstante des gesamten Regelkreises so gewählt werden, daß die ihr entsprechende Frequenz deutlich kleiner ist als die Frequenz des Modulationssignals. Ohne diese Zeit-

konstante zeigt das sonst sinusförmige Modulationssignal anharmonische Verformungen, die auf zu schnelles Regelverhalten zurückzuführen sind.

Das Auflösungsvermögen der Apparatur ist begrenzt durch Eigenschwankungen und Instabilitäten der Lock-ins und beträgt ca. 0,3 % ($\delta(\Delta I) : \Delta I = 0{,}003$) bei einem Wert von $\Delta U = 20\ \mu V$.

IV. Experimente

a. Probenpräparation

Die für die Präparation der Tunneldioden benötigten $(SN)_x$-Kristalle sind uns von L. Pintschovius zur Verfügung gestellt worden, dem wir dafür danken.
Sie gehören zum selben Probensatz, aus dem auch die zur Messung der Phononendispersion duch inelastische Neutronenstreuung verwandten Proben stammen [44]. Die Kristalle werden in getrockneter Luft aufbewahrt, da, wie schon erwähnt, sie in nicht getrockneter Luft ihren metallischen Charakter verlieren. Da aufgedampfte $(SN)_x$-Filme nicht supraleitend werden, und eine Bearbeitung der faserigen, biegsamen Kristalle im Vakuum kaum möglich ist, ist es notwendig, die Präparation der Tunnelkontakte auf nicht konventionelle Weise zu verwirklichen. Dabei greifen wir auf bei der Präparation von $SrTiO_{3-x}$-In-Tunnelkontakten gewonnene Erfahrungen zurück.Bei der dort verwendeten Methode wird an Luft bei $SrTiO_{3-x}$ eine frische Spaltfläche und bei In eine frische Schnittfläche erzeugt und diese beiden Flächen sofort nach der Herstellung in Kontakt gebracht. Dabei entsteht ein Schottky-Kontakt. Diese Präparationsmethode ist im Detail in Referenz 20 beschrieben.
Basierend auf der Grundidee dieser Präparationsmethode und unter Berücksichtigung der faserigen Struktur von $(SN)_x$ werden drei verschiedene im folgenden beschriebene Präparationsmethoangewendet. Alle drei haben gemeinsam, daß vier V-förmige Stücke aus frisch geschnittenem In in einer Reihe auf einem Epoxy-Glasfiberplättchen befestigt werden. Eine $(SN)_x$-Faser von etwa 4 mm Länge und ca. 50 um Durchmesser wird aus einem $(SN)_x$-Kristall herauspräpariert und sofort danach quer in die vier In-Haken hineingelegt (s. Abb. 16). Die In-Haken werden vorsichtig verformt, sodaß der $(SN)_x$-Faden eingeschlossen wird. Wie sich bei der Messung herausgestellt hat, entstehen auf diese Weise vier Tunnelkontakte. Auf den Ursprung der Tunnelbarriere wird in Kapitel V.a. näher eingegangen.

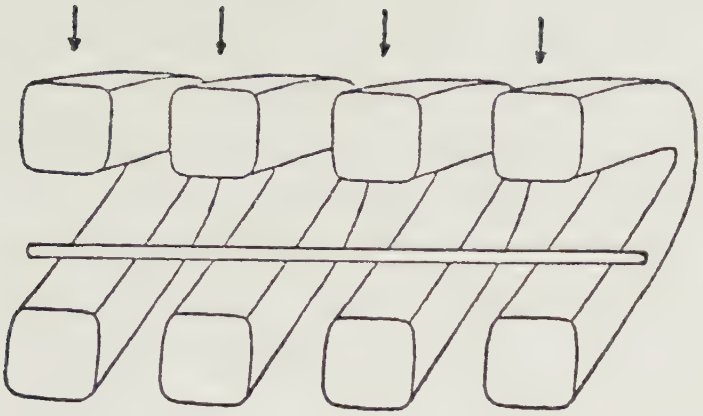


Abb. 16

Präparation der $(SN)_x$-In Tunnelkontakte nach Methode A. Eine feine $(SN)_x$-Nadel wird in die geöffneten In-Haken hineingelegt und die Haken werden durch leichten Druck (Pfeile) geschlossen.

Methode A:

Einer dieser $(SN)_x$-In-Kontakte wird als eigentlicher Tunnelkontakt benutzt mit je einer Strom- und Spannungszuführung am Indium. Die anderen dienen als austauschbare Strom- und Spannungszuführung für den $(SN)_x$-Teil der Diode (s. Abb. 16).

Methode B:

Nachdem die Präparation nach Methode A durchgeführt worden ist, wird der eigentliche Tunnelkontakt mit einem Skalpell zerschnitten und damit ebenso der im In eingebettete $(SN)_x$-Faden (s. Abb. 17). Auf diese Weise entsteht nicht nur wie bei Präpara-

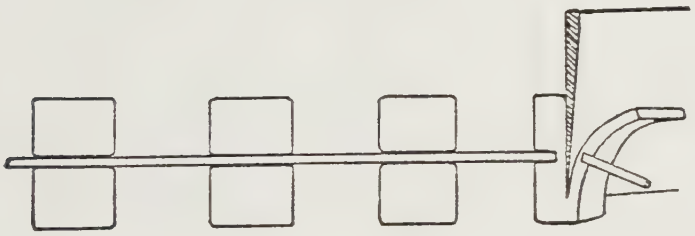


Abb. 17

Präparation der $(SN)_x$-In-Tunnelkontakte nach Methode B. Einer der geschlossenen Haken wird mit einem Skalpel zusammen mit der $(SN)_x$-Nadel zerschnitten. Indium bedeckt dabei die Schnittfläche von $(SN)_x$.

tion A ein In-Kontakt seitlich am $(SN)_x$-Faden, sondern ebenso an der Stirnfläche (Schnittfläche) des $(SN)_x$-Fadens.

Methode C:

Auch hier wird die Präparation zuerst wie bei Methode A vorgenommen. Dann wird die $(SN)_x$-Nadel zwischen den beiden mittleren In-Haken zerschnitten und die beiden Schnittflächen sofort danach wieder zusammengeführt. Die Bewegung der $(SN)_x$-Fäden kann

durch Verformung der In-Haken bewerkstelligt werden. Die faserige Struktur der $(SN)_x$-Kristalle sorgt dafür, daß die beiden Schnittflächen im Kontakt verbleiben.

Die Präparation der Dioden erfolgt unter einem Stereomikroskop. Direkt nach Fertigstellung werden die Dioden noch unter dem Mikroskop mit flüssigem Stickstoff übergossen und unmittelbar danach, ohne sie wieder aufzuwärmen, in den ^3He-^4He-Mischkryostat eingeschleust.

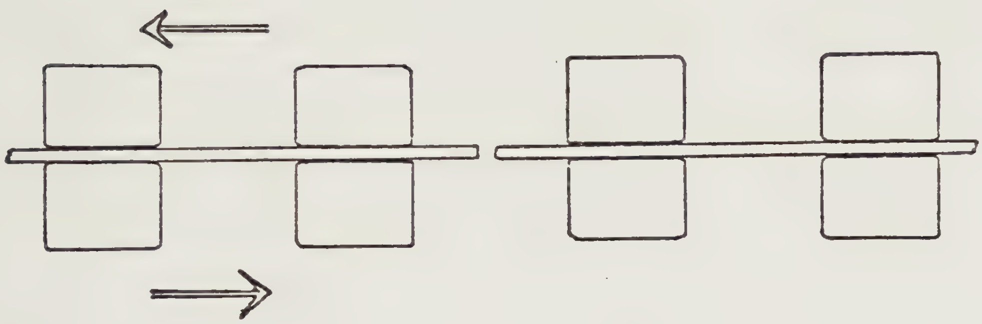


Abb. 18

Präparation der $(SN)_x$-$(SN)_x$-Tunnelkontakte nach Methode C. Die $(SN)_x$-Nadel wird zertrennt und durch Verformung der geschlossenen In-Haken die beiden Hälften wieder zusammengeführt.

b. Messungen

Eine Anzahl von 20,10 und 3 Dioden wurden nach Präparationsmethode A,B bzw. C hergestellt und je nach Meßapparatur der differentielle Tunnelwiderstand oder die differentielle Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 0,05 - 1 K gemessen.

Methode A: In Abb. 19 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie einer $(SN)_x$-In-Tunneldiode für eine Probentemperatur von 50 mK dargestellt. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten $\sigma(700\ \mu V)/\sigma(0)$ hat einen Wert von ca. 200. In Abb. 20 ist die differentielle

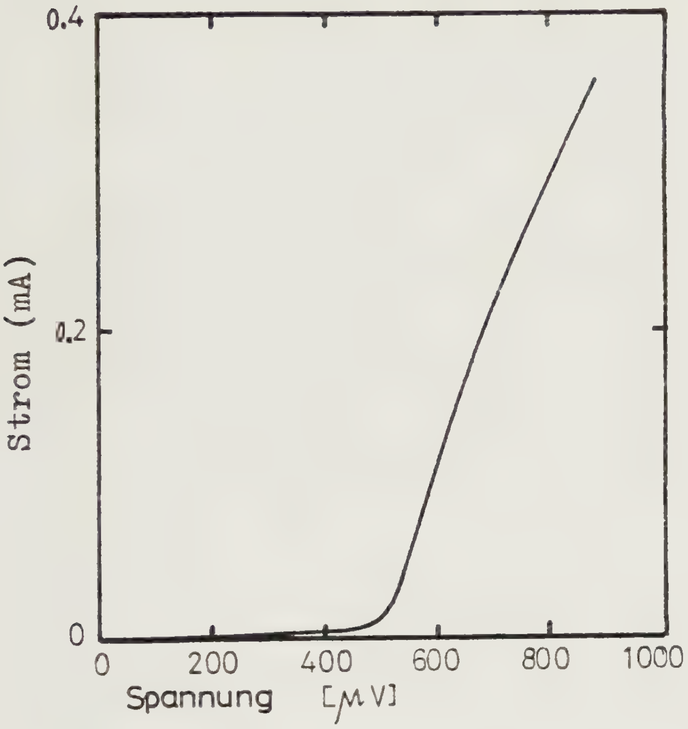
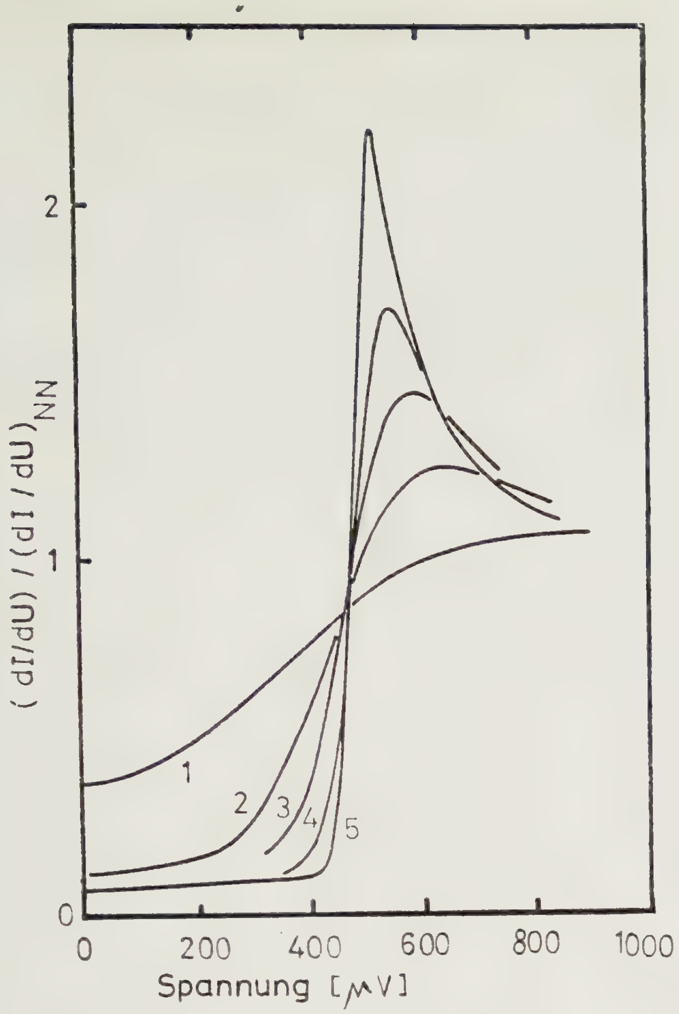


Abb. 19

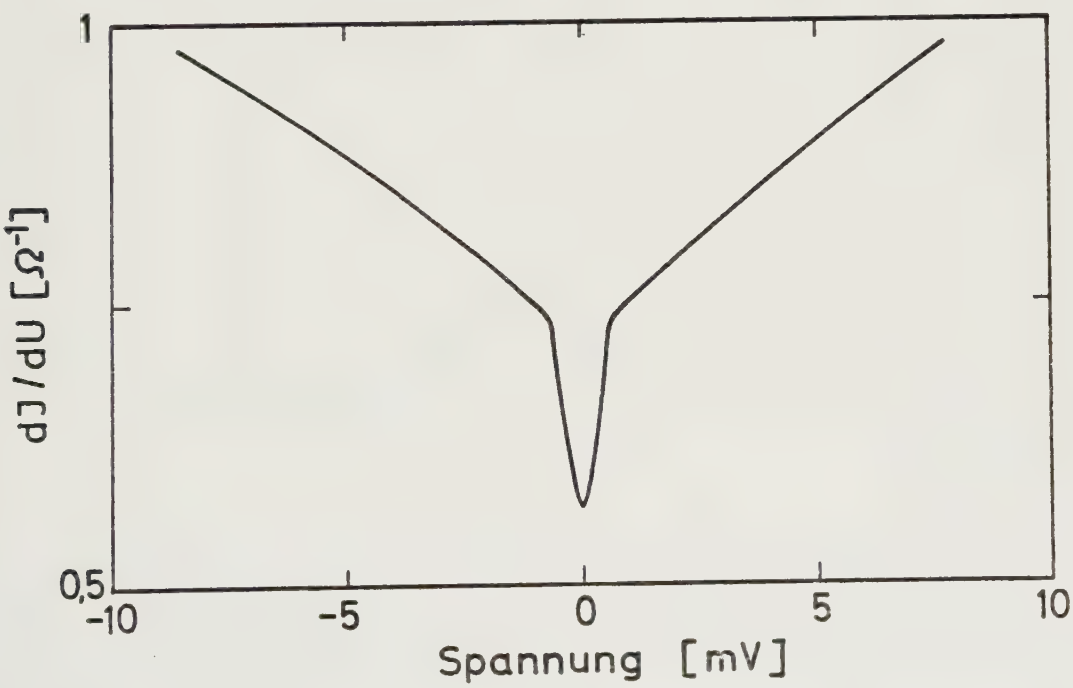
Strom-Spannungs-Kennlinie einer $(SN)_x$-In Tunneldiode bei einer Probentemperatur von 50 mK (Methode A).

Leitfähigkeit einer anderen $(SN)_x$-In-Diode in Abhängigkeit von der Spannung und bei verschiedenen Meßtemperaturen gezeigt. Bei dieser Diode beträgt der Wert des Verhältnisses $\sigma(700\ uV):\sigma(0)$ ca. 14. Die Maxima in der Leitfähigkeit liegen bei $\pm$ 563 $\pm$ 3 μV. Beim Anlegen eines Magnetfeldes von ca. 290 G erhalten wir das in Abb. 21 gezeigte Ergebnis für die differentielle Leitfähigkeit. Man beachte den gegenüber Abb. 20 veränderten Spannungsmaßstab. Die in den Abb. 19,20,21 gezeigten Meßergebnisse sind typisch für alle nach Präparationsmethode A hergestellten Dioden. Bei keiner der Dioden kann eine Veränderung der Tunnelleitfähigkeit mit der Temperatur festgestellt werden, die



<u>Abb. 20</u>

Die Abhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU von der Spannung U am Tunnelkontakt einer $(SN)_x$-In-Diode (Methode A) bei verschiedenen Temperaturen.
1: 1,8 K, 2: 1,2 K,
3: 0,4 K, 4: 0,25 K,
5: 0,1K.

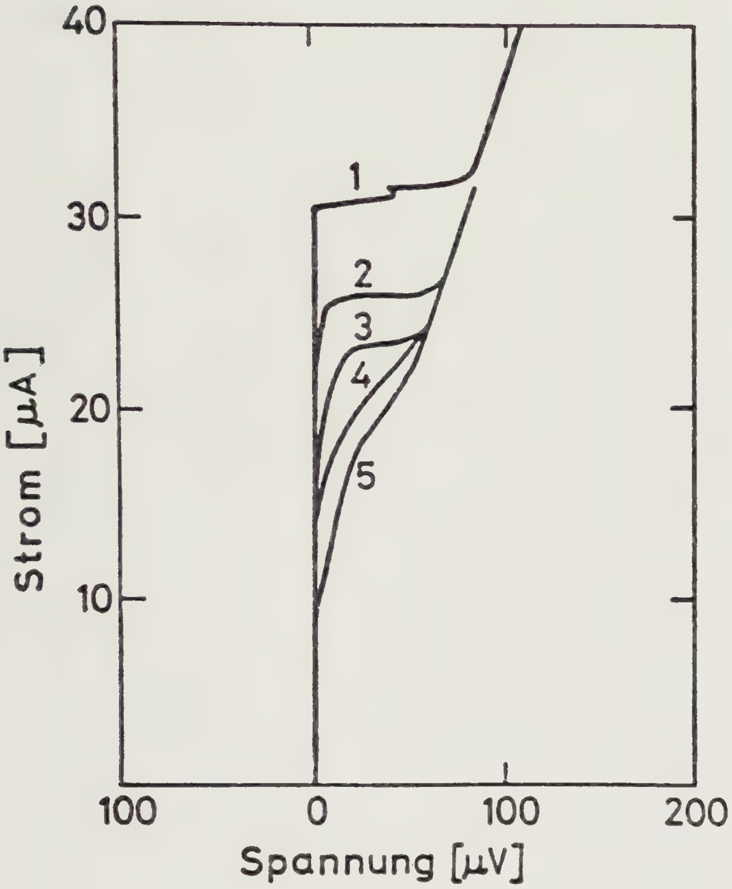


<u>Abb. 21</u>

Die Abhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU (der Diode aus Abb. 20) von der Spannung U bei angelegtem Magnetfeld H = 290 G. Ein Teil der In-Gegenelektrode ist noch supraleitend (Mulde von ca. -1 mV bis 1 mV). Jedoch auch bei Spannung, die deutlich größer sind als es der Energielücke von In entspricht (Δ(In ≈ 550 μeV) ist die Leitfähigkeit stark spannungsabhängig. Probentemperatur 50 mK.

mit der Supraleitung von $(SN)_x$ in Verbindung gebracht werden könnte.

Methode B: Die nach Methode B präparierten Dioden zeigen schon in der Strom-Spannungs-Charakteristik deutliche Abweichungen von denen nach Methode A präparierten. Das Verhältnis $\sigma(700\ \mu V)/\sigma(100\ \mu V) = \varkappa$ ist auf Werte $\varkappa < 10$ reduziert. Der deutlichste Unterschied zeigte sich bei der Spannung ≈ 0 (s. Abb. 22,23). Die



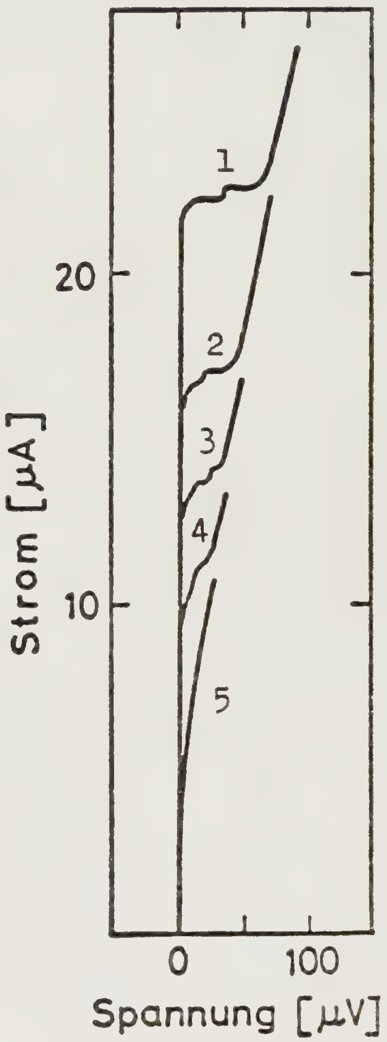


Abb. 22

Schaltverhalten der Dioden (Methode B) in der Strom-Spannungs-Kennlinie bei verschienen Magnetfeldstärken, 1 : 0 G, 2 : 1,2 G, 3 : 2 G, 4 : 7 G, 5 : 10 G. Probentemperatur: 50 mK.

Abb. 23

Schaltverhalten der Dioden (Methode B) in der Strom-Spannungs-Kennlinie bei verschiedenen Temperaturen. 1 : 70 mK, 2 : 180 mK, 3 : 200 mK, 4 : 240 mK, 5 : 350 mK.

Diode besitzt bis zu einem von der Temperatur abhängigen kritischen Strom (s. Abb. 23) eine sehr hohe Leitfähigkeit und schaltet bei Überschreiten dieses kritischen Stromes auf einen bestimmten endlichen Spannungswert. Dieses Verhalten ist bereits von sehr kleinen Magnetfeldern beeinflußbar (s. Abb. 22). Beim Durchlaufen der Meßkurven in verschiedenen Richtungen zeigte sich keine Hysterese.

In der differentiellen Leitfähigkeit (s. Abb. 24) wird dieser

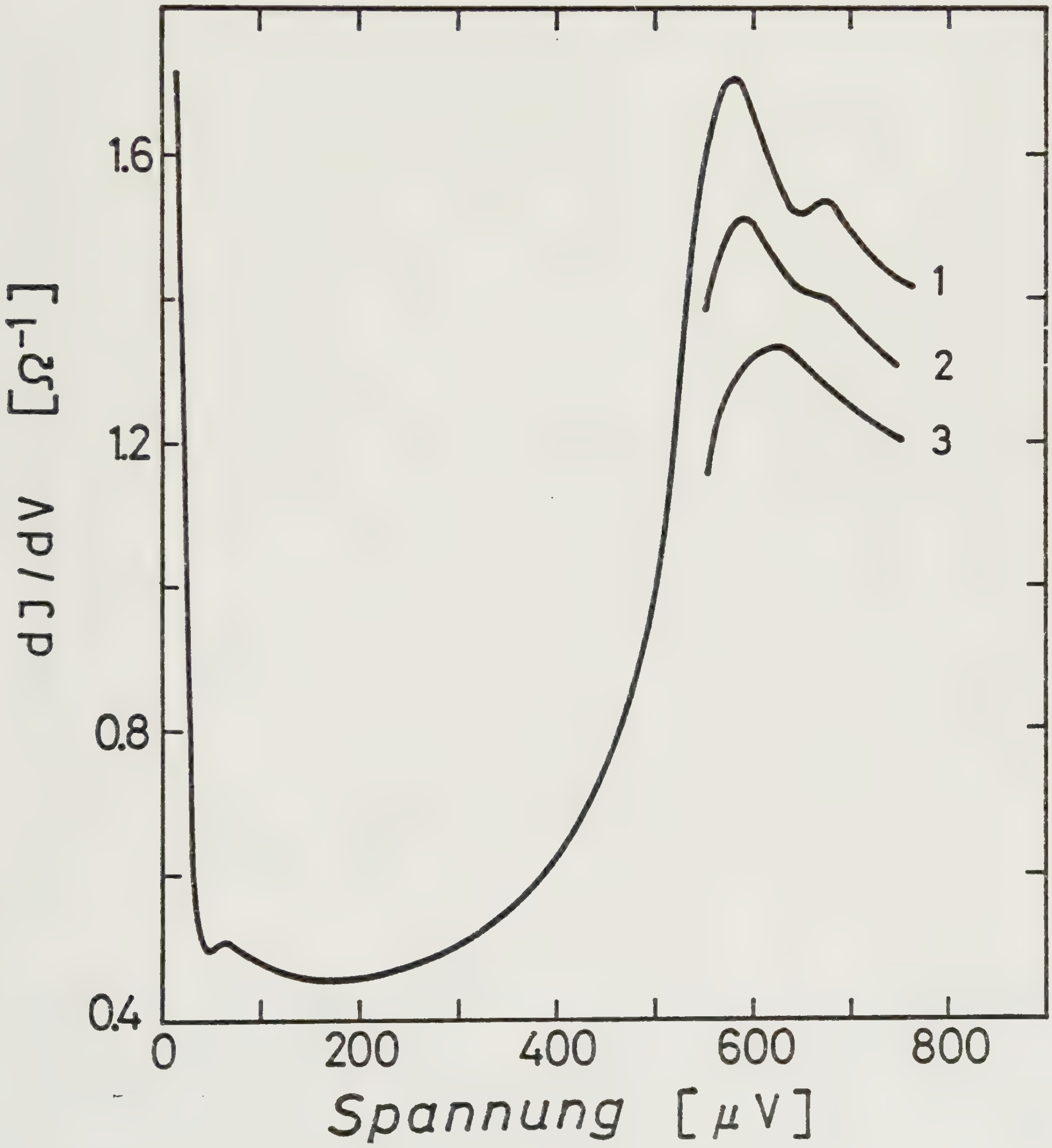


Abb. 24

Abhängigkeit der differentiellen Leitfähigkeit dI/dU von der Spannung an der Diode für verschiedene Temperaturen ($(SN)_x$-In-Diode, Methode B). 1 : 50 mK, 2 : 100 mK, 3 : 250 mK. Die Kurven 2 und 3 sind in der dI/dU-Skala verschoben.

Effekt als scharfe Nadel bei der Spannung Null beobachtet. Die Struktur bei ca. 80 µV ist auf das eben beschriebene Schalten der Diode zurückzuführen. Im übrigen Verlauf der Charakteristik besteht das auffälligste Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen und den nach Präparationsmethode A gewonnenen Ergebnissen in dem Auftreten eines zusätzlichen Leitfähigkeitsmaximums bei ca. 600 µV, dessen Größe temperatur- und feldabhängig ist (Abb. 24, 25).

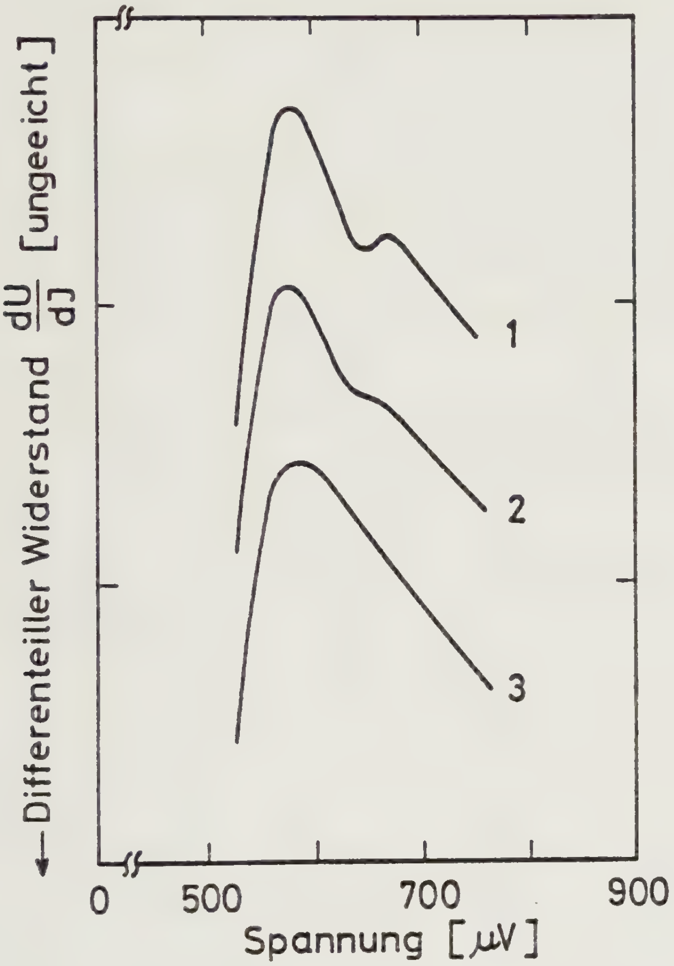


Abb. 25

Differentieller Widerstand dU/dI in Abhängigkeit von der Spannung U an der Diode ($(SN)_x$-In-Diode, Methode B) bei verschiedenen Magnetfeldstärken. 1 : 0 G, 2 : 10 G, 3 : 20 G. Probentemperatur: 50 mK. Die Kurven 2 und 3 sind in der dU/dI-Skala verschoben.

Sechs der zehn nach Methode B präparierten Dioden zeigen das eben beschriebene Verhalten. Die dazu verwandten $(SN)_x$-Kristalle stammen aus zwei verschiedenen Probengruppen. Die übrigen vier Dioden, aus einer dritten Probengruppe, zeigen keine dieser Verhaltensweisen und sind im Meßergebnis von den nach Präparationsmethode A hergestellten nicht zu unterscheiden.

Bei den sechs Dioden variieren die relativen und absoluten Grö-

ßen der zusätzlichen Leitfähigkeitsmaxima, jedoch ist allen Proben folgendes gemeinsam:

1. Ein Schaltverhalten der Diode bei Spannungen um Null kann beobachtet werden (Abb. 22,23). Der dabei auftretende kritische Strom variiert von Probe zu Probe von 10 - 60 μA und ist sowohl temperatur- als auch magnetfeldabhängig. In der differentiellen Leitfähigkeit erscheint dieser Effekt als eine scharfe Nadel bei der Spannung Null. In Abb. 26 ist die Temperaturabhängigkeit des Maximums dieser Nadel aufgetragen. Zum Vergleich ist eine Messung des elektrischen Widerstandes einer $(SN)_x$-Nadel in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 27 gezeigt.

2. Neben dem Maximum in der differentiellen Leitfähigkeit, das auch bei nach Methode A präparierten Dioden zu sehen ist, wird das Erscheinen eines zweiten Maximums bei etwas höherer Spannung beobachtet. Der energetische Abstand der beiden Maxima beträgt 90 $\pm$ 10 μV.

3. Das zweite Maximum erscheint bei einer Temperatur von 170 $\pm$ 30 mK und wird bei tieferen Temperaturen ausgeprägter (s. Abb. 24).

4. Beim Anlegen eines Magnetfeldes 20 G verschwindet das zweite Maximum (s. Abb. 25).

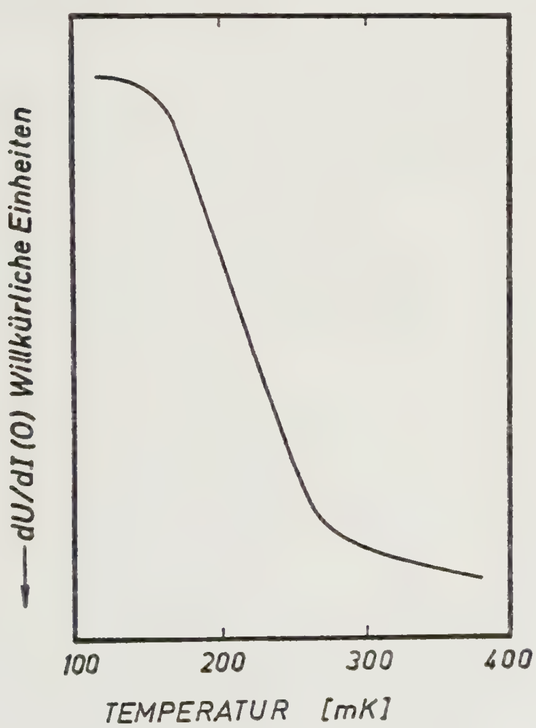


Abb. 26

Temperaturabhängigkeit des differentiellen Widerstandes einer $(SN)_x$-Diode (Methode B) bei der Spannung U = 0.

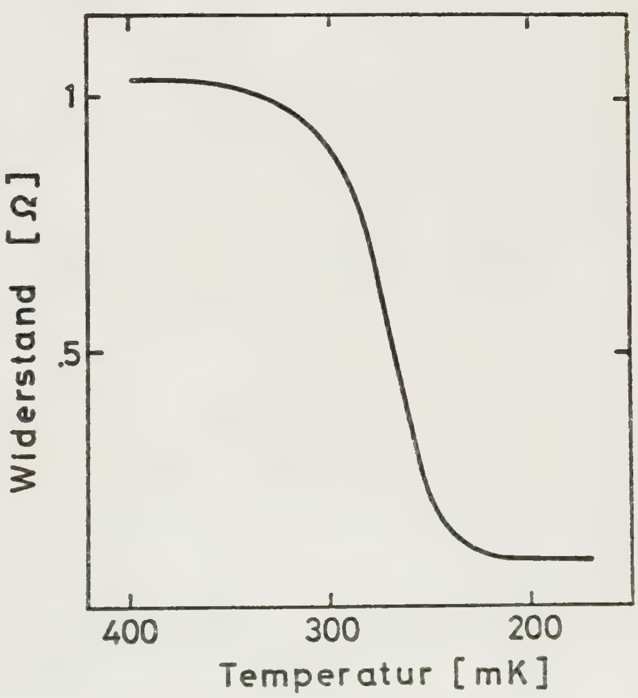


Abb. 27

Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer $(SN)_x$-Probe gemessen mit einer Wechselspannungs-(4-Pol-) Methode.

Methode C: Zwei der nach Methode C präparierten Dioden zeigen außer einer Nullpunktsanomalie keinerlei Struktur. Das Ergebnis der Messungen der dritten Diode ist in Abb. 28 gezeigt.

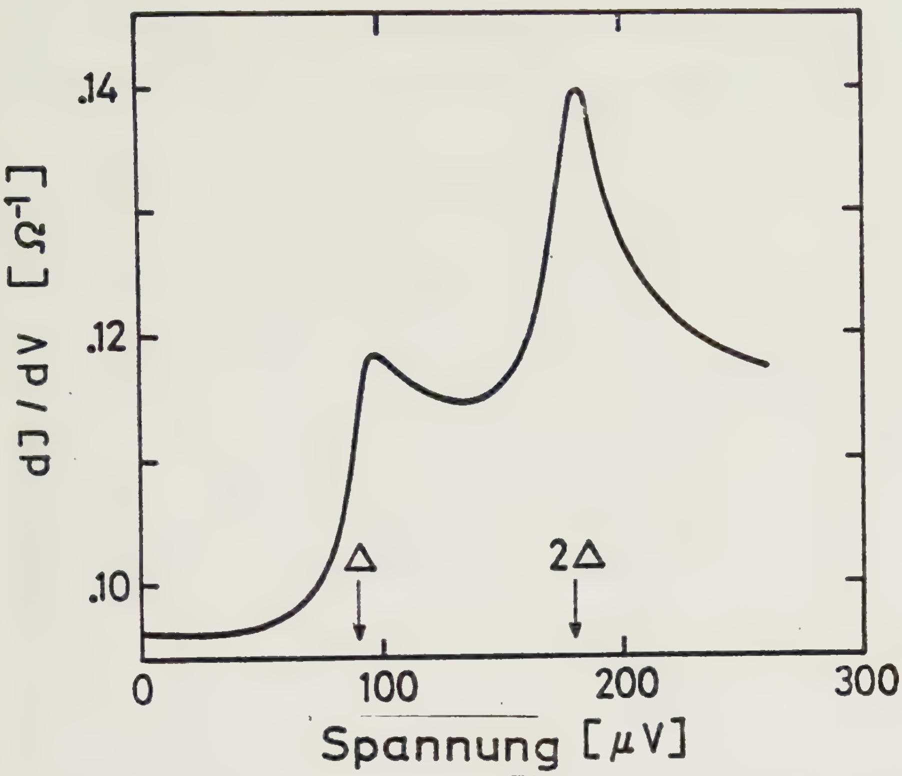


Abb. 28
Differentielle Leitfähigkeit einer $(SN)_x$-$(SN)_x$-Tunneldiode bei 50 mK (Methode C).

Eine leicht variierende Nullpunktsanomalie, die entsprechend den Anomalien der beiden anderen Dioden aus einer mit der Spannung monoton fallenden (strukturlosen) Leitfähigkeit besteht, ist der Klarheit wegen abgezogen worden.

Die Strukturen erscheinen ebenfalls wie das zweite Leitfähigkeitsmaximum der $(SN)_x$-In-Dioden (Methode B) erst bei einer Temperatur von 170 mK und werden bei abnehmender Temperatur deutlicher. Die bei einer Probentemperatur von 50 mK aufgenommene Meßkurve zeigt als wesentliches Ergebnis eine Stufe bei 90 μV und eine Nadel bei 180 μV.

a. Diskussion der Meßergebnisse

Für Tunnelmessungen an Dioden, die aus zwei Supraleitern unterschiedlicher Energielücke bestehen, gibt es in der Literatur bereits zahlreiche Beispiele. Stellvertretend für all diese Messungen sei hier die Stromspannungskennlinie einer Sn-I-Pb-Diode nach Referenz 26 diskutiert (s. Abb. 29). Sie

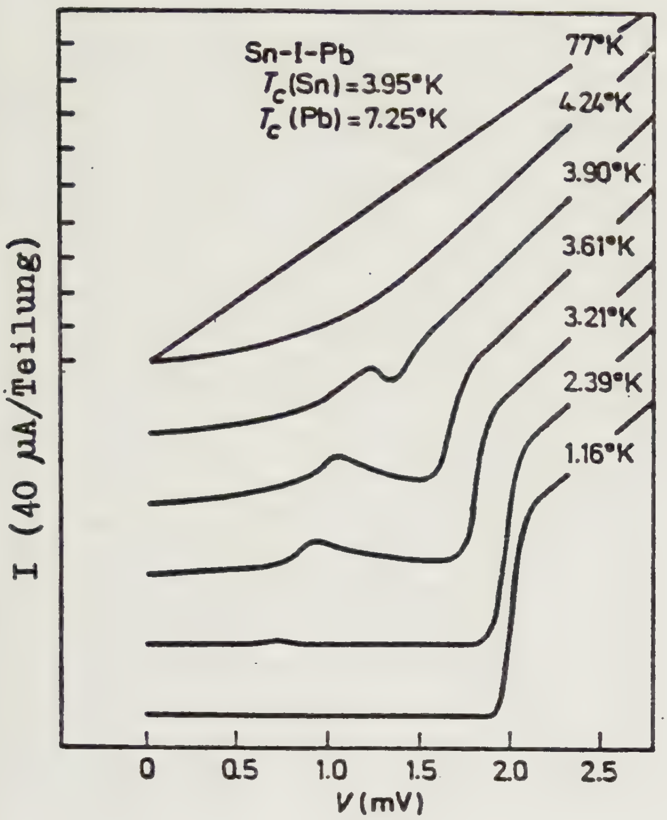


Abb. 29

Strom-Spannungs-Kennlinie einer Zinn-Isolator-Blei-Tunneldiode Ref. 26.

weist die bekannte Region negativen differentiellen Widerstandes auf. Dabei entspricht die energetische Lage der Spitze der Differenz der Energielücken $(\Delta_1 - \Delta_2)$ und die energetische Lage der Stufe der Summe der Energielücken $(\Delta_1 + \Delta_2)$. Man erkennt auch deutlich, daß mit abnehmender Temperatur die Spitze kleiner wird und schließlich verschwindet.

Bei allen Messungen dieser Art sind jedoch die Sprungtemperaturen der beiden Supraleiter deutlich größer als 300 mK im Gegensatz zu unserer Situation: T_c (In) = 3,4 K, T_c $(SN)_x \approx 0,3$ K.

Die Stufe bei $\Delta_1 + \Delta_2$ weist in allen Experimenten nicht die Schärfe auf, die man aus theoretischen Vorhersagen für BCS-

Supraleiter erwartet.Es gibt dafür verschiedene Erklärungs-Möglichkeiten, wie z.B. Inhomogenitäten der Supraleiter (örtlich variierendes Δ) oder leichte Abweichungen von der BCS-Zustandsdichte. Bei kleiner Energielücke des einen Supraleiters (Δ_2) und bei gerundeter Stufe bei $\Delta_1 + \Delta_2$ (endliche Steigung)überlappt die Struktur bei $\Delta_1 + \Delta_2$ mit der bei $\Delta_1 - \Delta_2$. Dies kann dazu führen, daß eine Region negativen Widerstandes nicht existiert.
Anhand einer Rechnung soll dies verdeutlicht werden, wobei die im Tunnelexperiment beobachtete Zustandsdichte des supraleitenden In in Betracht gezogen wird. Da die bei $(SN)_x$-In-Dioden auftretende Nullpunktsanomalie die Interpretation der Meßkurven erschwert, ziehen wir zur Ermittlung der Tunnelzustandsdichte von In das Meßergebnis einer $SrTiO_{3-x}$-In-Diode heran, bei der keine Nullpunktsanomalie beobachtet wird. Abb. 30 zeigt das Ergebnis einer Messung an einer $SrTiO_{3-x}$-In-Diode bei 250 mK (durchgezogene Kurve). $SrTiO_{3-x}$ ist dabei noch

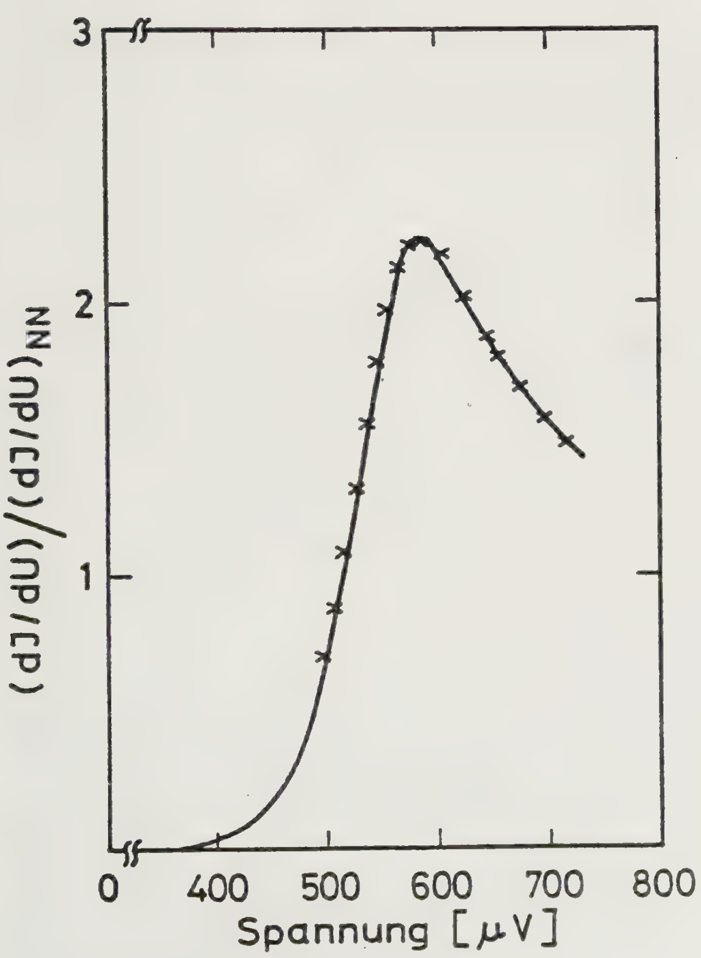


Abb. 30

Differentielle Leitfähigkeit einer $SrTiO_{3-x}$-In-Tunneldiode bei 250 mK (durchgezogene Linie), und Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit einer Supraleiter-Normalleiter-Tunneldiode (Kreuze) bei 250 mK mit einer Energielücke des Supraleiters von 545 µeV und einem angenommenen Lebensdauer-Effekt von $\gamma = 0{,}04$ (s. Text).

normalleitend, während In sich im supraleitenden Zustand befindet. Wir erhalten für In eine Tunnelzustandsdichte, die nicht exakt einer BCS-Zustandsdichte entspricht, sondern vielmehr eine gegenüber der scharfen BCS-Zustandsdichte etwas verbreiterte, unscharfe Struktur. Wir wollen die Gründe für diese Unschärfen hier nicht herausfinden, sondern lediglich diese veränderte Zustandsdichte (möglichst mit nur einem Parameter) beschreiben, ohne dabei den tatsächlichen physikalischen Vorgängen gerecht zu werden. Dazu wird in der Formel für die BCS-Zustandsdichte $N_S(E)$:

$$N_S = N_N \, E/\sqrt{E^2-\Delta^2}$$

N_N = Zustandsdichte des Normalleiters
Δ = Energielücke des Supraleiters

die Energie E durch $E - i\Gamma$ ersetzt, was einer endlichen Lebenszeit der Cooper-Paare entspricht. Es ergibt sich dann für die Zustandsdichte:

$$N_S(E) = \mathrm{Re}\left\{\frac{1}{\sqrt{1-\frac{1}{\varepsilon - i\gamma}}}\right\} N_N \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{\Gamma}{\Delta}\,, \quad \varepsilon = \frac{E}{\Delta}$$

Die Kreuze in Abb. 30 resultieren aus einer Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit einer Normalleiter-In-Tunneldiode bei 250 mK. Es sind folgende Parameter für In gewählt worden:

$$\Delta_{In} = 545 \text{ ueV}\,, \qquad \gamma = 0{,}04$$

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der Messung. Die aus dem angenommenen Parametern sich ergebende Zustandsdichte für In ist in Abb. 31 im Vergleich zur BCS-Zustandsdichte dargestellt.

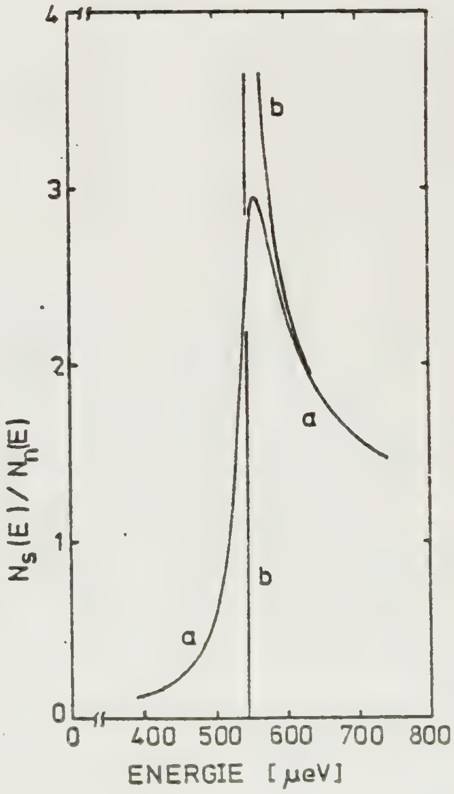


Abb. 31

Zustandsdichte eines Supraleiters mit der Energielücke Δ = 545 µeV und einem Lebensdauer-Effekt von γ = 0,04 (a) im Vergleich zur BCS-Zustandsdichte (b). Die Zustandsdichte im supraleitenden Zustand $N_S(E)$ ist normiert auf die Zustandsdichte im normalleitenden Zustand $N_n(E)$.

Mit den so gewonnenen Parametern für In sind weitere Rechnungen der differentiellen Leitfähigkeit für In-Supraleiter-Dioden erstellt worden. Das Ergebnis für eine Temperatur von 250 mK und unterschiedliche Energielücken der Gegenelektrode ist in Abb. 32 gezeigt. Es ist hier gleich die differentielle Leitfähigkeit dargestellt, da die Struktur bei $\Delta_1 - \Delta_2$ in der Strom-Spannungs-Kennlinie kaum zu erkennen ist.

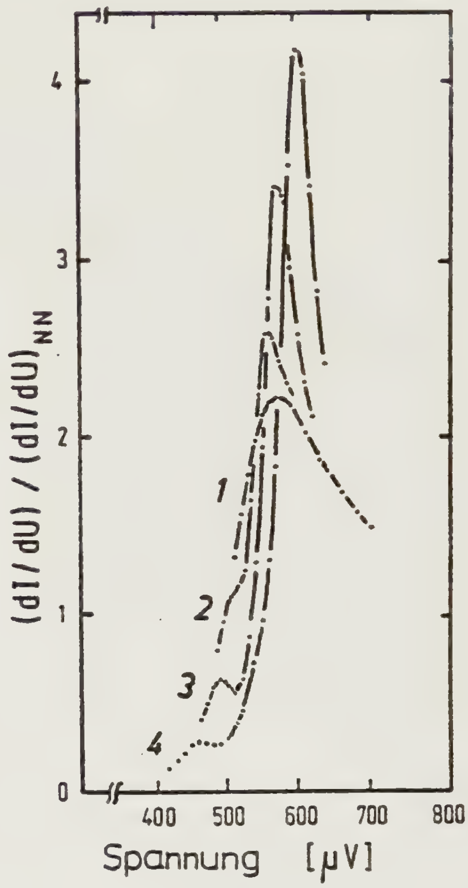


Abb. 32

Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit für meherer Supraleiter-Supraleiter-Tunneldioden bei 250 mK, wobei für den einen Supraleiter, die von uns für In erhaltenen Werte (Δ_1 = 545 µeV, τ = 0,04) verwendet werden und für die Gegenelektrode unterschiedliche Werte der Energielücke eingesetzt werden. 1:Δ_2 = 0 µeV, 2:Δ_2 = 15 µeV, 3:Δ_2 = 35 µeV, 4:Δ_2 = 60 µeV, τ_2 = 0,07)

Es ist deutlich zu sehen, daß die eindeutig dominierende Struktur das Maximum bei der Summe der Energielücken ist und daß keine Region mit negativer differentieller Leitfähigkeit existiert. Bei weiterem Erniedrigen der Temperatur verschwindet die Struktur bei der Differenz der Energielücken. Zur Bestätigung der Rechnung ist die differentielle Leitfähigkeit der $SrTiO_{3-x}$-In-Diode auch bei Temperaturen T < 250 mK gezeigt (s. Abb.33). Die $SrTiO_{3-x}$-Elektrode wird bei 240 mK supraleitend. Man erkennt, daß auch hier die Struktur bei $\Delta_1 - \Delta_2$ nur schwach ausgeprägt ist und für $T \rightarrow 0$ verschwindet. Diese Messung stellt unseres Wissens die erste Tunnelmessung dar, bei der die eine Elektrode ein T_c < 300 mK besitzt, und eine Struktur bei $\Delta_1 - \Delta_2$ eindeutig nachgewiesen werden kann.

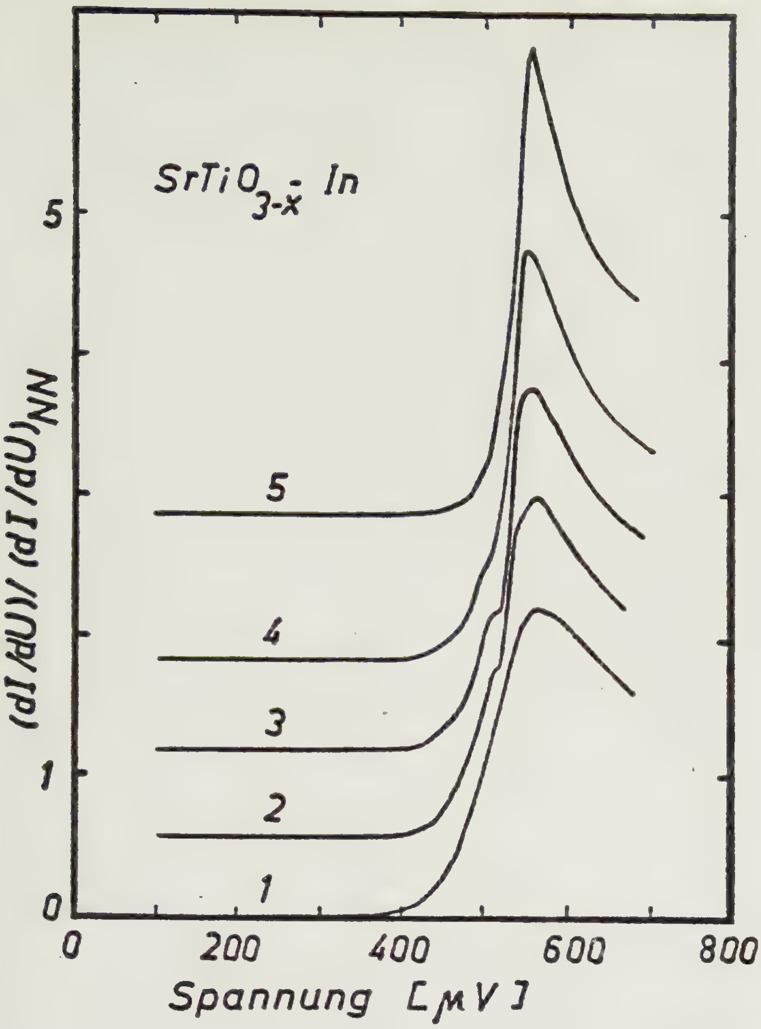


Abb. 33

Differentielle Leitfähigkeit einer $SrTiO_{3-x}$-Diode bei verschiedenen Temperaturen. 1 : 260 mK, 2 : 235 mK, 3 : 220 mK, 4 : 80 mK, 5 : 100 mK. Die Kurven 2,3,4,5 sind in der dI/dU-Skala verschoben.

Methode A: Die Messungen an den $(SN)_x$-In-Dioden, die nach Methode A hergestellt wurden, zeigen, daß es gelungen ist, Tunneldioden herzustellen (s. Abb. 19,20). Das Verhältnis der Leitfähigkeiten ($10 < \sigma(700\ \mu V)/\sigma(0) < 200$) demonstriert, daß der größte Anteil (bis zu 99,5 %) des durch die Probe fließenden Stromes ein Tunnelstrom ist. Die Messungen entsprechen den Erwartungen für Supraleiter-Normalleiter- (S-N) Tunneln mit Indium als Supraleiter. In Abb. 34 ist ein Vergleich einer Messung bei 50 mK (durchgezogene Linie) mit einer Rechnung für S-N-Tunneln (Kreuze) gezeigt. Die Übereinstimmung ist gut und die Abweichungen bei Spannungen oberhalb 600 μV sind auf die in Abb. 21 deutlich zu sehende Nullpunktsanomalie zurückzuführen.

Es können keinerlei Strukturen, die auf Supraleiter-Supraleiter- (S-S) Tunneln zurückzuführen sind (s. oben), nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis ist überraschend. Da sich in der Tunnelcharakteristik die Zustandsdichte des supraleitenden In wiederspiegelt, sollte das auch für $(SN)_x$ gelten . Daß die

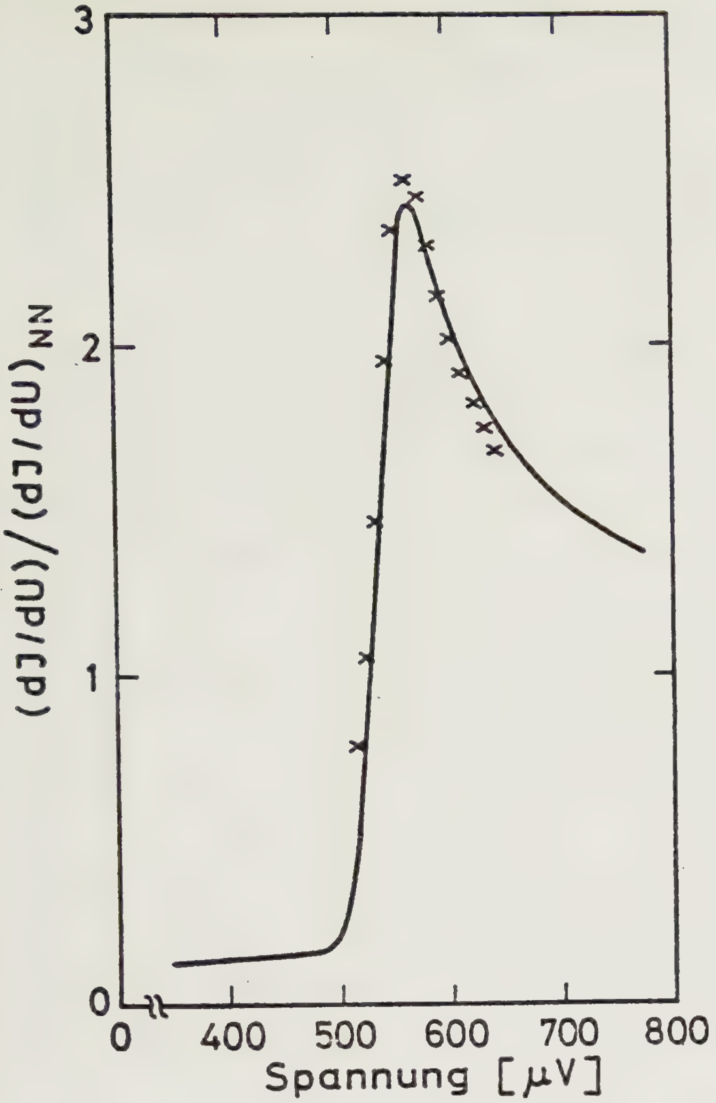


Abb. 34

Differentielle Leitfähigkeit einer $(SN)_x$-In-Diode bei 50 mK (durchgezogene Linie) und Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit einer Supraleiter-Normalleiter-Tunneldiode bei 50 mK, wobei für den Supraleiter die für In angenommenen Werte (Δ = 545 µeV, γ = 0,04) verwendet werden.

$(SN)_x$-Probe supraleitend ist, kann mit einer einfachen Vierpol-Leitfähigkeitsmessung nachgewiesen werden (s. Abb.27). Es ergibt sich daraus ein T_c von 275 mK. Zudem gleicht die Präparationsmethode der Methode zur Herstellung der $SrTiO_{3-x}$-In-Kontakte, für die wir, wie schon erwähnt (s. Abb. 33), Supraleitung nachweisen konnten.

Es gibt für dieses Ergebnis verschiedene Erklärungsmöglichkeiten:

1. Nicht alle Teile der $(SN)_x$-Kristalle sind supraleitend. Dies gilt möglicherweise besonders für die Oberfläche des $(SN)_x$-Kristalls oder der elementaren Fäden.

2. $(SN)_x$ ist ein gapless-Supraleiter mit nur sehr schwach variierender Zustandsdichte.

3. $(SN)_x$ ist ein Supraleiter mit sehr anisotroper Energielücke. Die Energielücke besitzt möglicherweise in Faden-Querrichtung, die bei Präparationsmethode A wahrscheinlich die vorwiegende Tunnelrichtung darstellt, einen zu kleinen, in unserem Experiment nicht nachweisbaren Wert.

Methode B: Aus den genannten Gründen 2 und 3 haben wir Präparationsmethode B angewendet, bei der zusätzliche Kontakte an den Stirnflächen der $(SN)_x$-Fäden entstehen. Damit werden vom Tunnelstrom sowohl neue Regionen als auch eine neue Kristallrichtung (parallel zur Fadenrichtung) der $(SN)_x$-Fäden erfaßt.

Das in Abb. 22,23 gezeigte Schaltverhalten der Dioden von der Spannung Null auf eine endliche Spannung bei einem temperaturabhängigen kritischen Strom wäre sowohl durch einen supraleitenden Kurzschluß zwischen $(SN)_x$ und In als auch durch einen Josephson-Effekt zu erklären. Da jedoch $(SN)_x$ ein Supraleiter zweiter Art ist mit einem oberen kritischen Magnetfeld H_{c2} von 0,8 - 8 KG (je nach Richtung des angelegten Magnetfeldes in Bezug zur Kristallrichtung), könnten Magnetfelder in der Größenordnung 10 G kaum einen Einfluß auf solche Kurzschlüsse haben. Damit scheint uns aus der Magnetfeldabhängigkeit des genannten Effektes (s. Abb. 22) erwiesen zu sein, daß es sich hierbei um einen Josephson-Effekt handelt.

Daß der Josephson-Strom keine Hysterese zeigt, kann nach Referenz 27 erklärt werden: Bei der Berechnung des Josephson-Stromes unter der Berücksichtigung der Kapazität der Diode und eines ohm'schen Widerstandes parallel zur Diode ergibt sich, daß der Hysterese Effekt abhängig ist von dem Wert, den der maximale Josephson-Gleichstrom I_o, der Widerstand R und die Kapazität C der Diode annehmen. Sind all diese genannten Werte klein ($4eI_o \cdot R^2 \cdot C/\hbar < 0{,}8$, e = Elementarladung), was bei den $(SN)_x$-In-Dioden gegeben ist, so tritt keine Hysterese auf. Da bei Josephson-Tunneldioden der Widerstand der Diode, wenn beide Elektroden supraleitend sind und wenn keine Parallelschaltung mit einem endlichen Widerstand vorliegt, für Spannungen kleiner als die Summe der Energielücken sehr groß sein kann (theoretisch: beliebig groß für T = 0), zeigen diese Dioden

meist Hysterese. Zur Verdeutlichung (und zum Vergleich mit den Abb. 22,23) ist in Abb. 35 und in Abb. 36 jeweil der DC-Joseph-

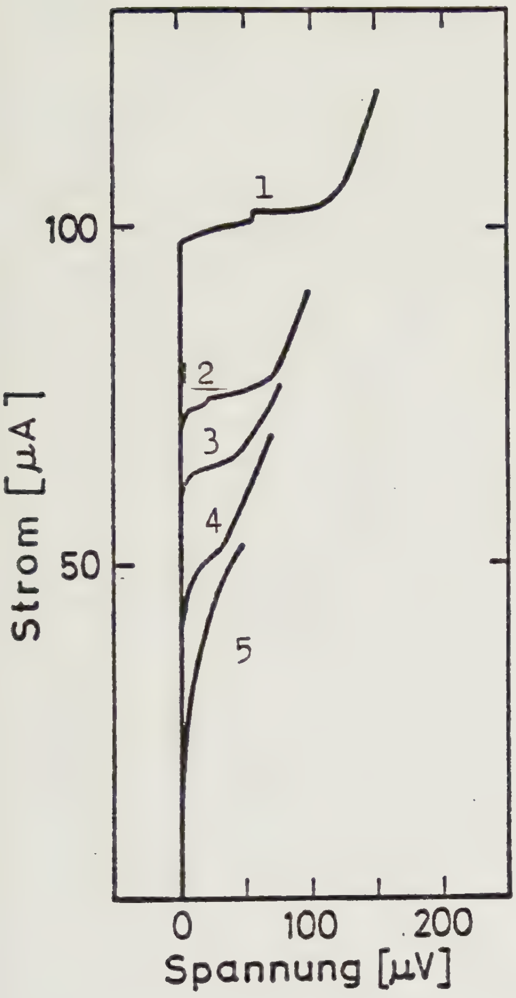


Abb. 35

Strom-Spannungs-Charakteristik einer $SrTiO_{3-x}$-In-Diode in der Nähe der Spannung U = 0 bei verschiedenen Temperaturen. 1: 60 mK, 2: 180 mK, 3: 213 mK, 4: 260 mK, 5: 360 mK.

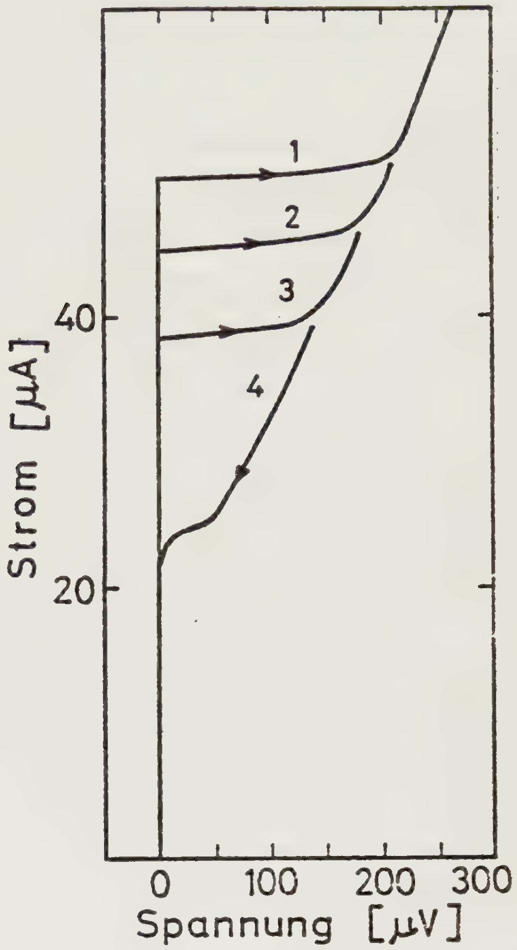


Abb. 36

Strom-Spannungs-Charakteristik einer $SrTiO_{3-x}$-In-Diode in der Nähe der Spannung U = 0 bei verschiedenen Temperaturen. 1: 70 mK, 2: 120 mK, 3: 160 mK, 4: 160 mK.

son Effekt einer $SrTiO_{3-x}$-In-Diode wiedergegeben. Dabei ist der Widerstand R der Diode in Abb. 36 groß und der in Abb. 35 klein. Die Diode aus Abb. 36 zeigt Hysterese, die Diode aus Abb. 35 nicht. Die Ähnlichkeit zwischen Abb. 35 und Abb. 22,23 ist augenscheinlich.

Da nun, wie es das Auftreten eines Josephson-Stromes zeigt, es mit Methode B gelungen ist, S-S-Dioden herzustellen, würde man

zunächst annehmen, daß das übrige Tunnelspektrum die erwarteten, in Abb.32 gezeigten Strukturen aufweist. Ein Vergleich dieser Abbildungen mit der Messung (Abb. 24) läßt erkennen, daß keine Übereinstimmung vorliegt. Es besteht zwar eine entfernte Ähnlichkeit darin, daß im Tunnelspektrum der $(SN)_x$-In-Dioden ebenfalls zwei dicht benachbarte Maxima in der Tunnelleitfähigkeit auftreten, jedoch sollte das bei kleineren Spannungen gelegene Maximum nur sehr schwach ausgeprägt sein und bei weiterem Erniedrigen der Temperatur vollkommen verschwinden (s.oben). Bei genauerer Betrachtung ist jedoch ein Ergebnis wie für die $SrTiO_{3-x}$-In-Diode (Abb. 33) für die $(SN)_x$-In-Dioden nach Präparation B aus folgenden Gründen nicht zu erwarten:

Mit der Kenntnis der Meßergebnisse der nach Methode A präparierten Dioden kann man davon ausgehen, daß die $(SN)_x$-Proben Regionen (bzw. Kristallrichtungen) aufweisen, die sich im Tunnelspektrum wie normalleitende Kontakte verhalten. Bei Präparationsmethode A wurden ausschließlich solche normalleitende Kontakte erzielt. Man kann nun nicht erwarten, mit Präparationsmethode B ausschließlich supraleitende $(SN)_x$-Kontakte zu erhalten. Dies gilt besonders, da bei Methode B außer den Kontakten an der Stirnfläche der $(SN)_x$-Fäden noch zusätzliche Kontakte wie bei Präparationsmethode A vorhanden sind.

Die naheliegendste Vermutung wäre demnach eine Parallelschaltung von S-N- und S-S-Dioden. Dies ist in Abb. 37 anhand zweier von-

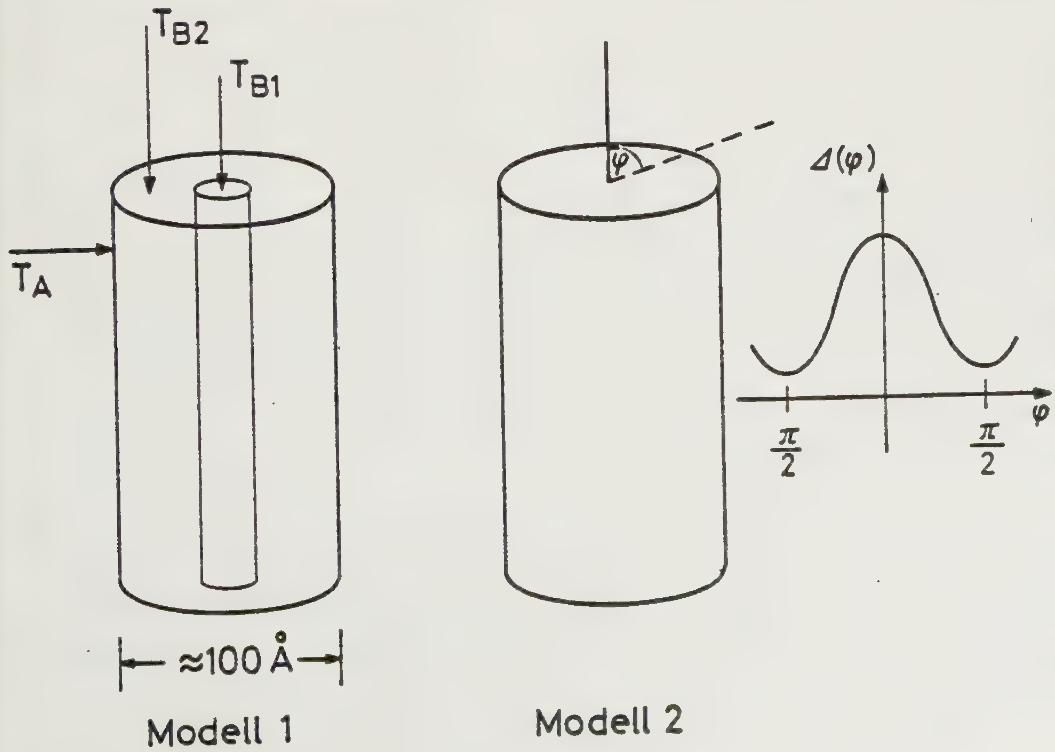


Abb. 37

Zwei voneinander unabhängige Modelle zur Erklärung der nach Methode A,B und C erhaltenen Meßergebnisse.
Modell 1 basiert auf Inhomogenitäten in der Probe (elementare Fäden bestehen aus supraleitendem Kern u. normalleitender Hülle).
In Modell 2 wird eine Anisotropie der Energielücke angenommen.

einander unabhängiger einfacher Modelle anschaulich gemacht.

Wie schon erwähnt kann aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ersehen werden, daß die $(SN)_x$-Kristalle aus parallelen fadenähnlichen Unterbereichen aufgebaut sind, wobei der Fadendurchmesser in der Größenordnung 100 Å liegt. In Abb. 37 ist in beiden Modellen jeweils einer dieser Fäden herausgegriffen und zylinderförmig dargestellt. Die Pfeile deuten die Stelle des Tunnelkontaktes und die Richtung des Tunnelstromes an.

In Modell 1 gehen wir davon aus, daß die $(SN)_x$-Fäden aus einem supraleitendem Kern und einer normalleitenden Hülle bestehen. In diesem Fall erreicht man mit dem Tunnelstrom nach Präparation A bei entsprechender Dicke des Mantels im Vergleich zur Tunneltiefe nur die normalleitende Mantelregion (Tunnelkontakt T_A). Mit Präparationsmethode B hätte man zusätzlich die Tunnelkontakte T_{B1} und T_{B2} und somit mit dem Tunnelstrom auch den supraleitenden Kern erfaßt (T_{B1}). Insgesamt erhält man damit für Präparationsmethode B eine Parallelschaltung der drei Kontakte T_A, T_{B1} und T_{B2} und somit eine Parallelschaltung von S-N- und S-S-Tunneldioden.

In Modell 2 nehmen wir an, daß die Energielücke ortsunabhängig ist, jedoch je nach Kristallrichtung sehr unterschiedliche Werte annehmen kann, d.h. die Energielücke Δ ist anisotrop. Dieses Phänomen wurde mit Hilfe von Tunnelmessungen schon bei verschiedenen supraleitenden Substanzen nachgewiesen [28]. Nimmt man in einfachster Näherung an, daß die Energielücke nur vom Winkel zwischen der untersuchten Raumrichtung und der Faden-Längsrichtung abhängt, und diese Abhängigkeit, wie in Abb. 37 qualitativ gezeigt, stark ausgeprägt ist, so wird man durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Tunnelelektronik für eine Tunnelrichtung quer zur Fadenrichtung keine Energielücke nachweisen können. Auch in diesem Fall erhält man mit Präparationsmethode B eine Parallelschaltung von S-N- (T_A) und S-S- (T_B) Dioden.

In Abb. 38 ist die Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit einer S-S-Diode gezeigt, wobei für den einen Supraleiter die Parameter des supraleitenden In ($\Delta_1 = 545$ µeV, $\gamma_1 = 0{,}04$) (s.o.)

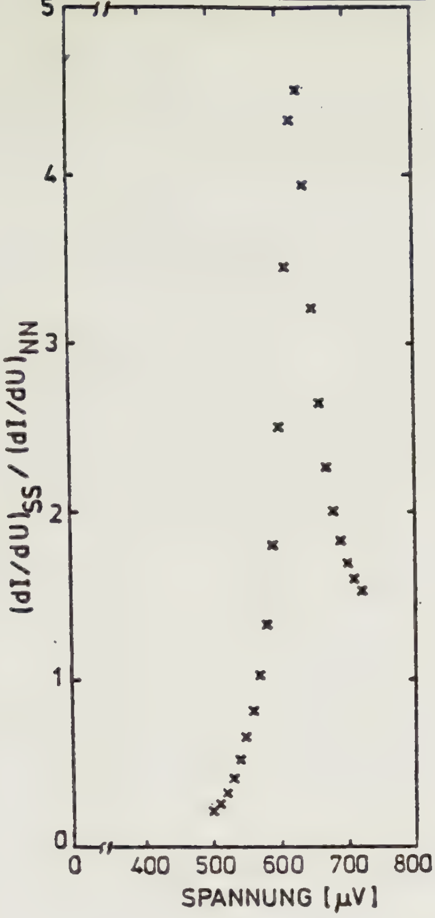


Abb. 38

Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit einer Supraleiter-Supraleiter-Tunneldiode bei 50 mK, wobei für den einen Supraleiter die von uns für In erhaltenen Werte (Δ_1 = 545 ueV, γ_1 = 0,04) verwendet werden und für die Gegenelektrode Werte von Δ_2 = 80 µeV und γ_2 = 0,07 eingesetzt werden.

und für die Gegenelektrode eine Energielücke von Δ_2 = 80 µeV und für die Konstante γ_2 ein Wert von 0,07 verwendet wurde. Dabei hat die Wahl des Wertes für γ_2 (für $\gamma_2 < 0,1$) einen vernachlässigbaren Einfluß auf die errechnetete Tunnelcharakteristik. Die Schärfe der Strukturen werden im wesentlichen von dem Wert für γ_1 bestimmt. Durch die Annahme eines Wertes für $\gamma_2 \neq 0$ konnten die Rechenvorgänge vereinfacht werden, da dadurch die Singularität in der Zustandsdichte entfällt.

Für eine Parallelschaltung von S-S- und S-N-Dioden addieren sich die Leitfähigkeiten. In Abb. 39 ist eine solche Addition der Leitfähigkeiten dargestellt. Kurve a stellt die Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit einer In-Normalleiter-Diode bei 50 mK dar. Kurve b ist aus der errechneten Kurve aus Abb. 38 durch Multiplikation der Leitfähigkeit mit dem Faktor 0,15 gewonnen worden, was einem Leitfähigkeitsverhältnis σ(S-N)/ σ(S-S) von 1:0,15 entspricht. Bei der Addition der Leitfähigkeiten von Kurve a und Kurve b ergibt sich die Kurve (a+b), die zum Vergleich mit der Messung (Abb. 24) herangezogen werden soll.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung. Der zu flache Kurvenverlauf für Spannungen U > 650 µV (zu große Leitfähigkeit) bei der Messung ist wie bei den Meßkurven nach Präparation A durch eine Nullpunktsanomalie zu erklären.

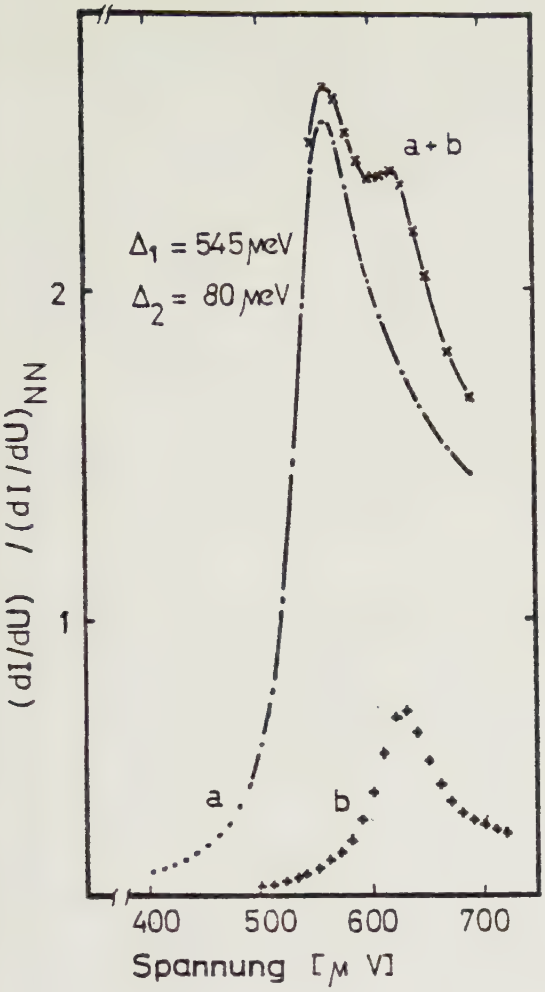


Abb. 39

Rechnung der differentiellen Leitfähigkeit für eine Parallelschaltung (a+b) einer Supraleiter-Normalleiter-Diode (a) mit einer Supraleiter-Supraleiter-Diode (b) für folgende Parameter: Temperatur T = 50 mK, Δ_1 = 545 μeV, Δ_1 = 0,04, Δ_2 = 80 μeV, Δ_2 = 0,07, Verhältnis der Leitfähigkeiten $G_{NS}(\infty)$: $G_{SS}(\infty)$= 1 : 0,15.

Somit wird mit dem Modell der parallel geschalteten Dioden das 1. Leitfähigkeitsmaximum in der Meßkurve (bei ca. 600 μV) von der S-N-Diode und das 2. Leitfähigkeitsmaximum von der S-S-Diode verursacht.

Nach Referenz 14 (s. Abb. 7) dringt bei angelegtem Magnetfeld, ab einer Magnetfeldstärke von ca. 0,5 G, verstärkt das Magnetfeld in den $(SN)_x$-Kristall ein. Das in einen Teil des Kristalls eingedrungene Magnetfeld wirkt paarbrechend und bewirkt in diesen Gebieten ein Zerstören der Supraleitung in $(SN)_x$ bzw. ein "Verwaschen" der Zustansdichte. Aus diesen Gründen sollte das vom S-S-Tunnel herrührende Leitfähigkeitsmaximum (das Maximum bei höherer Spannung) ab einer Magnetfeldstärke von 0,5 G verbreitern und bei weiterem Erhöhen des Magnetfeldes schließlich verschwinden. Die Dioden zeigen dieses Verhalten (s. Abb. 25).

In welcher Weise das Magnetfeld in die $(SN)_x$-Probe eindringt, konnte mit den magnetischen Messungen (14)(29) nicht ganz

geklärt werden. Da in den Magnetisierungsmessungen [14] kein vollkommen diamagnetisches Signal erhalten wird, kann angenommen werden, daß auch bei der Temperatur $T = 0$ sich magnetischer Fluß in der Probe befindet, d.h. aber, daß normalleitende Bereiche existieren. Diese Bereiche liegen möglicherweise in den Regionen zwischen den elementaren Fäden. Inwieweit eine Kopplung zwischen den Fäden eine Rolle spielt, d.h. inwieweit Josephson-Ströme oder supraleitende Kurzschlüsse zwischen den Fäden als Abschirmströme ein Eindringen des Magnetfeldes verhindern, ist bis heute noch nicht geklärt.

Wir erhalten mit dem Modell der parallel geschalteten Dioden aus dem energetischen Abstand der beiden Leitfähigkeitsmaxima aus Abb. 24 die Energielücke Δ von $(SN)_x$. Durch das Auftreten der Nullpunktsanomalien in unseren Tunnelmessungen sind die Leitfähigkeitsmaxima etwas in der Spannung verschoben. Zudem besitzt der größte Teil der $(SN)_x$-Kristalle im Gegensatz zu den meisten anderen Supraleitern auch im supraleitenden Zustand einen verbleibenden Restwiderstand, bedingt durch makroskopische Defekte (endliche Länge der elementaren Fasern und geringe Kopplung zwischen den Fasern). Dieser Widerstand liegt in Serie zum Tunnelwiderstand, und den von ihm verursachten Spannungsabfall muß man somit von der Meßspannung subtrahieren, um die Spannung am Tunnelkontakt zu erhalten. Bei Präparationsmethode B sind die erzielten Tunnelwiderstände bei gleicher Geometrie in der Regel kleiner als bei Methode A, und der Effekt des Restwiderstandes könnte somit bei Methode B eine größere Rolle spielen. Als ein gewisses Maß für den Spannungsabfall kann die Verschiebung der Lage des zu der Energielücke von In korrespondierenden Leitfähigkeitsmaximums dienen.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren erhalten wir für die Energielücke des Supraleiters $(SN)_x$ folgenden Wert:

$$\Delta = 80 \pm 10\ \mu\text{eV} \quad \text{und damit} \quad 2\Delta/kT_c = 6{,}5 \pm 1$$

Dieses Ergebnis ist überraschend, da das Verhältnis von Energielücke zu Sprungtemperatur des Supraleiters ($2\Delta/kT_c$) extrem groß ist. Es stellt sich die Frage, ob die beobachteten Strukturen im

Tunnelspektrum nicht auch einen anderen Ursprung als die Zustandsdichte des supraleitenden $(SN)_x$ haben könnten.

Es wurde bereits bei anderen Supraleitern beobachtet[30], daß, wenn eine Schaltung wie in Abb. 40 gezeigt vorliegt, dies ei-

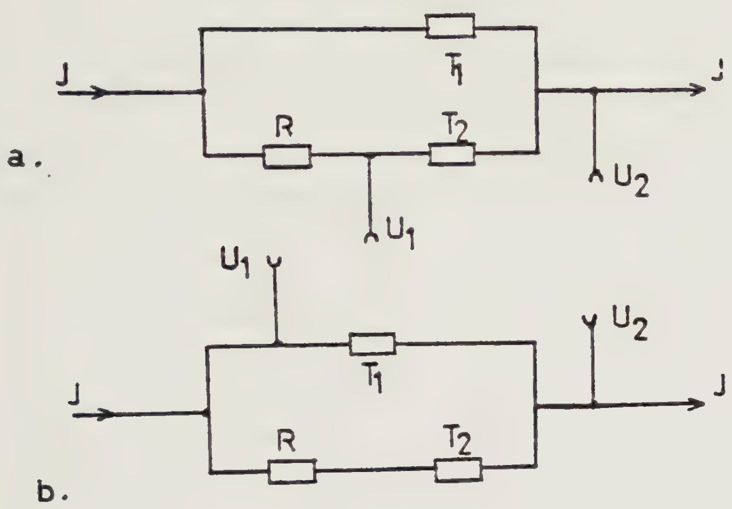


Abb. 40

Modelle zur Erklärung von Doppelstrukturen in der Tunnelcharakteristik nach Ref. 30. T_1 und T_2 sind zwei parallel geschaltete Tunnelkontakte R ein Serienwiderstand zu T_2.

ne Erklärung für das Auftreten eines zweiten Leitfähigkeitsmaximums in der Tunnelcharakteristik sein könnte. T_1 und T_2 stellen hierbei zwei parallel geschaltete S-N-Tunneldioden dar und R ein Serienwiderstand zu einer der beiden Tunneldioden. U_1 und U_2 sind die Spannungsabgriffe an der Diode. Die Verdopplung der Strukturen in der Tunnelcharakteristik resultiert hierbei daraus, daß zwei Tunneldioden parallel geschaltet sind, wobei der durch R bedingte Spannungsabfall die Strukturen der einen Diode in der Spannung verschieben. Für unseren Fall würde das heißen: man beobachtet in der Tunnelcharakteristik sowohl ein in der Spannungsskala unverschobenes als auch ein verschobenes vom supraleitenden In herrührendes Leitfähigkeitsmaximum. Dies würde das in unseren Messungen beobachtete doppelte Leitfähigkeitsmaximum erklären ohne einen supraleitenden $(SN)_x$-Kontakt annehmen zu müssen.

Aus folgenden Gründen meinen wir, ein Vorliegen dieses Sachver-

haltes ausschließen zu können: Bei allen sechs Dioden, die das zweite Leitfähigkeitsmaximum zeigen, müßte man Parallelschaltung von zwei Dioden annehmen. Man kann bei der faserigen Struktur von $(SN)_x$ eine Parallelschaltung von Dioden nicht ausschließen, jedoch ist nicht einzusehen, warum die $(SN)_x$-Nadeln immer in ausgerechnet zwei Fasern mit unterschiedlichen Serienwiderständen aufspalten sollten. Außerdem haben wir mit der Geometrie der $(SN)_x$-Proben (Durchmesser der Probe (ca. 50 um) Länge der Probe (3mm)) dafür gesorgt, daß Spannungsabfälle in Querrichtung der Fasern vermieden werden. Weiterhin wäre unverständlich, wie eine solche Anordnung eine Doppeltstruktur mit reproduzierbarem energetischen Abstand erzeugen könnte. Den Fall a. aus Abb. 40 können wir auch ohne diese Argumente ausschließen, da bei den Messungen Strom- und Spannungszuführungen vertauscht worden sind, ohne daß sich dabei in der Charakteristik die Doppeltstruktur verändert hätte.

Es ist bekannt, daß geometrische Resonanzen in supraleitenden Filmen ähnliche Strukturen im Tunnelspektrum erzeugen können, wie wir sie beobachteten (Tomasch-Effekt) [31]. Da es sich beim Tomasch-Effekt jedoch um Zusatzstrukturen im Anregungsspektrum von Supraleitern handelt, mußte man vorerst das Anregungsspektrum des Supraleiters erhalten um in diesem den Tomasch-Effekt als kleine Zusatzstrukturen zu beobachten. Deshalb kann das in unserern Messungen beobachtete Leitfähigkeitsmaximum nicht auf geometrische Resonanzen im supraleitenden $(SN)_x$ zurückgeführt werden. Geometrische Resonanzen im supraleitenden In können ebenso ausgeschlossen werden, da der Tomasch-Effekt bei entsprechendem energetischem Abstand der Resonanzstrukturen (80 μeV) nur in In-Filmen der Dicke $\approx$ 10 μm beobachtet wird [31], und unsere In-Kontakte eine Dicke von ca. 1 mm haben. Außerdem sollten geometrische Resonanzen im supraleitenden In nicht erst bei einer Temperatur $T < 300$ mK auftreten.

Geht man davon aus, daß in der Kontaktregion In-Kristallite verschiedener Orientierung vorliegen, so müßte man bei einer anisotropen Energielücke von In [28] wiederum von einer Parallelschaltung verschiedener Dioden ausgehen. Im Tunnelspektrum würden sich Leitfähigkeitsmaxima unterschiedlicher energetischer Lage zeigen. Nimmt man an, daß bei den Kristalliten zwei ver-

schiedene Orientierungsmöglichkeiten dominieren, so erhält man zwei Leitfähigkeitsmaxima in der Tunnelcharakteristik. Es wäre jedoch nicht verständlich, weshalb man mit Methode B eine Anisotropie der Energielücke von In beobachtet und mit Methode A nicht. Auch in Messungen an $SrTiO_{3-x}$-In-Dioden ist niemals eine Doppelstruktur beobachtet worden, die ihre Ursache in einer Anisotropie der Energielücke von In haben könnte.

Ganz allgemein kann gesagt werden, daß bei Methode B die Reproduzierbarkeit des energetischen Abstandes der beiden Leitfähigkeitsmaxima bei ca. 600 µV, die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit dieser Struktur und das gleichzeitige Auftreten eines Josephson-Stromes ein deutliches Indiz dafür sind, daß das zusätzliche Leitfähigkeitsmaximum auf den supraleitenden Zustand von $(SN)_x$ zurückzuführen sind.

Es muß bemerkt werden, daß es auf den ersten Blick unverständlich erscheint, warum das zweite Leitfähigkeitsmaximum erst ab einer Temperatur von 170 mK und nicht schon direkt unterhalb der Sprungtemperatur von $(SN)_x$ beobachtet werden kann. Möglicherweise stellt dieses Verhalten der Dioden jedoch eine Bestätigung dafür dar, daß Fluktuationen des supraleitenden Ordnungsparameters in $(SN)_x$ tatsächlich existieren, wie von Civiak und Ellbaum angenommen wird [32]. Bei fluktuierendem Ordnungsparameter kann man im Tunnelspektrum keine scharfen Strukturen beobachten, sondern vielmehr eine Mittelung über alle vorkommenden Zustandsdichten. Für $T \rightarrow 0$ sterben die Fluktuationen aus, und die Strukturen in der Zustandsdichte werden schärfer.

Bei der Bestimmung des Verhältnisses $2\Delta/kT_c$ nehmen wir eine Sprungtemperatur von 275 mK an. Die Messungen der Sprungtemperatur von $(SN)_x$ unter hydrostatischem Druck [12] [16] (s. Abb. 8) zeigen, daß T_c unter Druck wesentlich erhöht sein kann. Bei der Präparation unserer Tunnelkontakte kann nicht ausgeschlossen werden, daß vom In ein gewisser Druck auf das $(SN)_x$ in der Kontaktregion ausgeübt wird. Es ist deshalb wichtig, daß wir mit der Größe des maximalen Josephson-Stromes eine Information über den supraleitenden Zustand von $(SN)_x$ direkt in der Kontaktregion erhalten. In Abb. 26 ist zu sehen, daß zwar eine leichte

Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei der Spannung U = 0 von der Temperatur auch oberhalb von T_c gegeben ist, daß aber eine drastische Veränderung erst bei einer Temperatur einsetzt, die der aus einer Vierpolmethode ermittelten Sprungtemperatur entspricht (s. Abb. 27). Es kann dabei nicht geklärt werden, ob die leichte Temperaturabhängigkeit von dU/dI (0) oberhalb von T_c auf Druckeffekte in einem kleinen Teil der Kontaktregion oder auf thermodynamische Fluktuationen des Ordnungsparameters zurückzuführen ist.

Um einen Tunnelkontakt ohne In-Elektrode zu erhalten, sind drei Dioden mit $(SN)_x$-$(SN)_x$-Kontakt hergestellt worden. Zwei der Dioden zeigen in der Tunnelcharakteristik Nullpunktsanomalien, die den bei den Methoden A und B auftretenden Nullpunktsanomalien (s. Abb. 21) entsprechen. Eine der Dioden weist jedoch im Tunnelspektrum außer einer Nullpunktsanomalie die in Abb. 28 gezeigten Strukturen auf. Auch hier werden die Strukturen erst ab einer Temperatur von 170 mK beobachtet und werden bei weiterem Erniedrigen der Temperatur schärfer. Diese Strukturen führen wir ebenfalls auf die Supraleitung von $(SN)_x$ zurück.

Im Gegensatz zu den $(SN)_x$-In-Dioden (Methode B) zeigt diese $(SN)_x$-$(SN)_x$-Diode keinen Josephson-Effekt. Dazu muß man jedoch bedenken, daß die Größe des maximalen Josephson-Stromes von dem Ordnungsparameter der beteiligten Supraleiter abhängt [33]. Bei Methode B besteht die eine Elektrode aus In mit einer Energielücke von Δ_{In}= 545 ueV, während bei Methode C beide Elektroden aus $(SN)_x$ bestehen mit einer wesentlich kleineren Energielükke (80 ± 10 µeV). Aus diesem Grund sollte der maximale Josephson-Strom bei Methode C deutlich kleiner sein als bei Methode B. Der verbleibende kleine Josephson-Strom bei Methode C wird in unserem Tunnelexperiment nicht nachgewiesen. Sehr feine Strukturen in der Strom-Spannungscharakteristik werden durch die an der Diode anliegende Rauschspannung ausgelöscht.

Die bei der $(SN)_x$-$(SN)_x$-Diode in der Tunnelcharakteristik auftretenden Strukturen (s.Abb. 28) liegen bei den Spannungen 90 µV und 180 µV. Vergleicht man diese Werte mit den aus den Messungen an den $(SN)_x$-In-Dioden abgeleiteten Wert für die Energielücke

(Δ = 80 $\pm$ 10 µeV) so erkennt man, daß die Strukturen innerhalb der Fehlergrenzen bei dem ein- bzw. zweifachen der Energielücke auftreten. Bei Tunneldioden mit zwei identischen Supraleitern mit der Energielücke treten im Tunnelspektrum Strukturen bei 2Δ auf. Ist jedoch nur eine der beiden Elektroden supraleitend so findet man die dominierende Struktur bei Δ. Dies läßt darauf schließen, daß wiederum eine Parallelschaltung von S-N- und S-S-Dioden vorliegt. Man muß jedoch bei der Präparation C davon ausgehen, daß normalleitende Bereiche auf der einen Seite der Diode auf normalleitende Regionen der Gegenelektrode treffen, sodaß also zusätzlich eine N-N-Tunneldiode parallel geschaltet ist. Eine Rechnung für eine derartige Parallelschaltung von Dioden ist in Abb. 41 gezeigt. Hier ist wiederum eine

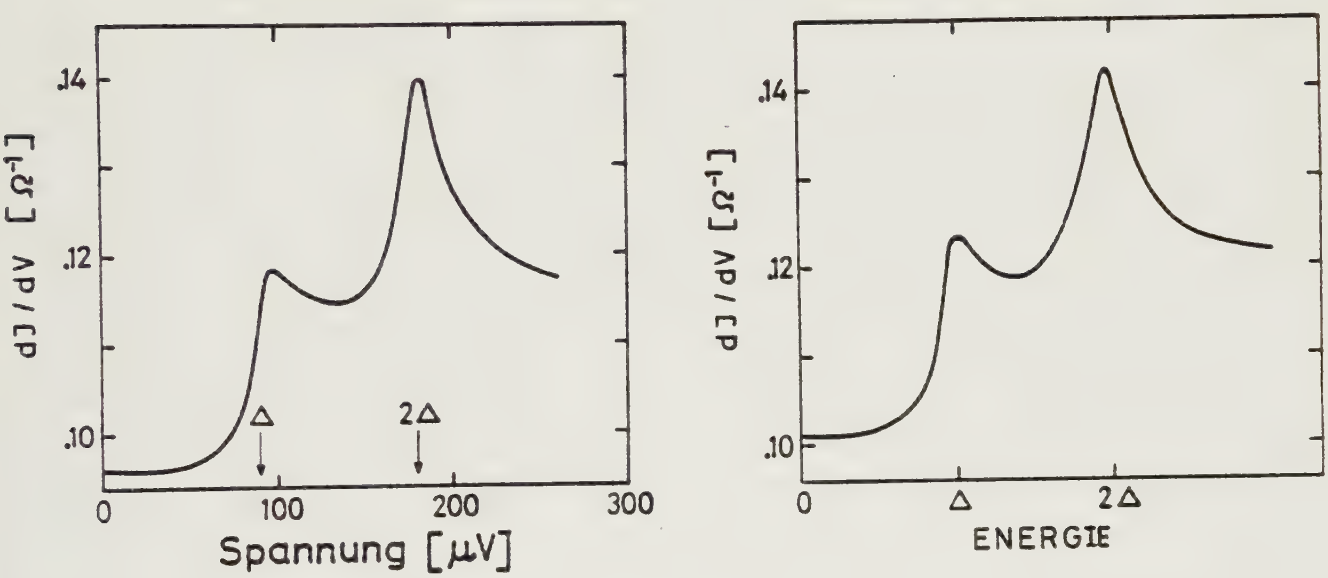


Abb. 41

a. Differentielle Leitfähigkeit einer $(SN)_x$-$(SN)_x$-Diode bei 50 mK (wie Abb. 28).

b. Berechnete differentielle Leitfähigkeit für eine Parallelschaltung drei verschiedener (S-S, S-N, N-N) Dioden mit einem Verhältnis der Leitfähigkeiten von $G_{SS}(\infty) : G_{SN}(\infty) : G_{NN}(\infty) = 1 : 1 : 10$. Der verwendete Wert für beträgt 0,1.

endliche Lebensdauer der Cooper-Paare angenommen entsprechend den Rechnungen zu den $(SN)_x$-In-Dioden mit einem $\gamma = 0,1$, um die Rundung der Strukturen in der Messung wiederzugeben. Auch

hier ist der physikalische Grund für die Rundungen unbekannt und ist möglicherweise tatsächlich auf einen endlichen Lebensdauereffekt der Cooper-Paare zurückzuführen, jedoch können ebenso Rauschen oder Inhomogenitäten in der Probe dafür verantwortlich sein.

Ein Vergleich der Rechnungen (Abb. 41b) mit der Messung (Abb. 41a, 28) zeigt eine gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe.

Damit stellt das Meßergebnis mit Präparationsmethode C eine Bestätigung für die Interpretation der Meßergebnisse nach Methode B dar.

Es sei hier noch auf das Fehlen sowohl des Josephson-Stromes als auch des zweiten Leitfähigkeitsmaximums (bei ca. 600 µV) bei den Messungen von Hansma et al. [17] eingegangen (s. Kapitel II). Diese Autoren haben ähnlich wie wir (bei Methode B) versucht, mit Hilfe eines zweiten Supraleiters einen Tunnelkontakt an der Stirnfläche einer $(SN)_x$-Nadel herzustellen. Wenn sie dabei auch eine etwas unsauberere (die Schnittfläche des $(SN)_x$ ist im Gegensatz zu unserem Vorgehen vor dem Anbringen der Gegenelektrode einige Zeit der Laborluft ausgesetzt) Präparationstechnik verwandt haben, so meinen wir jedoch im Folgenden den Hauptgrund für das Fehlen von irgendwelchen Anzeichen der Supraleitung von $(SN)_x$ in den Tunnelcharakteristiken angeben zu können:

Da in der Tunnelcharakteristik keine Unsymmetrien beobachtet werden, die auf einen Schottky- Kontakt schließen lassen, müssen andere Ursachen für das Auftreten der Tunnelbarrieren verantwortlich sein.

Wir nehmen an, daß a.) die Oberfläche von $(SN)_x$-Kristallen eine andere Beschaffenheit besitzt als das Innere der Kristalle, daß b.) frisch erzeugte Oberflächen sehr schnell (in wenigen Sekunden) ihre Eigenschaften verändern, daß c.) bei Lagerung an Luft und bei Zimmertemperatur die Dicke der veränderten Oberflächenschicht in der Größenordnung 100 Å liegt, und daß d.) die Außenseite der Schicht den Charakter eines Isolators (oder eines intrinsischen Halbleiters) besitzt und sich dieser

Charakter kontinuierlich oder schrittweise über schlecht leitende Regionen (auch bei T = 0 normalleitende Regionen) bis hin zur metallischen (supraleitenden) Region als Funktion des Abstandes verändert.

Die Annahme (d.) einer isolierenden Außenschicht wird durch die Existenz der Tunnelbarrieren bei den $(SN)_x$-In-Dioden bestärkt. Die Richtigkeit der Aussagen a.) und b.) wird durch das folgende kleine Experiment gezeigt: Werden die Dioden nicht, wie im Kapitel IVa ausdrücklich erwähnt, sofort nach der Herstellung mit flüssigem Stickstoff gekühlt, so verändert sich ihr Widerstand R sehr rasch, d.h. (wahrscheinlich) die isolierende Schicht wächst (nach 1-2 Sekunden: $R \approx 1\Omega$, nach einigen Minuten: $R \approx 100\Omega$).

Eine der nach Methode B präparierten Dioden mit den beschriebenen Zusatzstrukturen (Abb. 24) im Tunnelspektrum haben wir nach der Messung ca. 1/4 Stunde an Luft und bei Zimmertemperatur gelagert und danach erneut die differentielle Leitfähigkeit bei $T < 300$ mK gemessen. Der Tunnelwiderstand war bei der 2. Messung erhöht und die Zusatzstrukturen waren verschwunden.
Dies weist darauf hin, daß bei Lagerung an Luft und bei Zimmertemperatur nicht nur die isolierende Schicht wächst, sondern sich ebenfalls eine normalleitende Schicht aufbaut, deren Dicke (mindestens) in der Größenordung 100 Å (der Größenordung der Abfragtiefe der tunnelnden Elektronen) liegt.

Wir nehmen an, daß es aus diesen Gründen sehr wichtig ist, die Veränderung der Oberfläche von $(SN)_x$ zu stoppen. Dies gelingt durch Kühlung der Proben mit flüssigem Stickstoff, was mit der Messung des Tunnelwiderstandes nachgeprüft werden kann.

Beim Einbau der Proben in einen konventionellen Mischkryostaten befindet sich die Probe meist sogar einige Stunden in Luft und bei Zimmertemperatur, sodaß es nach unserer Meinung den Autoren Hansma et.al. nicht möglich gewesen ist, die von uns erhaltenen Zusatzstrukturen im Tunnelspektrum zu beobachten.

Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Kryostaten ist erstmals die Entwicklung eines Mischkryostaten gelungen, bei dem die Probe ohne sie aufzuwärmen direkt in den Kryostaten eingeschleust werden kann.

b. Diskussion der Energielücke

Zur Untersuchung des supraleitenden Zustandes von $(SN)_x$ sind bisher im Wesentlichen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (unter verschiedenen Bedingungen) und Magnetisierungsmessungen durchgeführt worden (s. Kapitel II). Es stellt sich die Frage, ob das exotische Material $(SN)_x$ in diesen Messungen ein Verhalten zeigt, das mit dem heutigen Bild des Phänomens Supraleitung im Einklang ist. Dazu muß man bedenken, was den supraleitenden Zustand besonders auszeichnet:
Im supraleitenden Zustand ist im Vergleich zum normalleitenden Zustand die Energie der Leitungselektronen in der Nähe der Fermikante abgesenkt. Es gibt jedoch eine ganze Reihe energieabsenkender Wechselwirkungen, ohne daß daraus Supraleitung resultiert. Das Besondere am supraleitenden Zustand ist, daß diese Energieabsenkung nur unter bestimmten Bedingungen oder Ordnungsvorschriften möglich ist. Diese Ordnungsvorschriften beziehen sich über die Paarbildung (Cooper-Paare) hinaus auf das ganze Kollektiv von Cooper-Paaren. Soll nun ein einzelnes Elektron angeregt werden, so ist dies nicht möglich, ohne diese Ordnungsvorschriften zu zerstören. Dies würde aber die Bindungsenergie des Kollektivs verringern, sodaß also eine Anregung nur bei Zufuhr einer Mindestenergie möglich ist. Diese Mindestenergie nennt man Energielücke des Anregungsspektrums. Da bei einer solchen Anregung in erster Linie die Paarbildungsvorschriften durchbrochen werden, nennt man diesen Vorgang Paarbrechung.

Diese Ausführungen sind auch für sog. gapless-Supraleiter gültig. In einem solchen Supraleiter existieren jedoch neben dem Kollektiv an Cooper-Paaren ebenso Einzelelektronen an der Fermikante, die mit beliebig geringer Energiezufuhr angeregt werden können.

Die Tatsache, daß bei einigen $(SN)_x$-Proben unterhalb von ca. 300 mK der elektrische Widerstand unmeßbare kleine Werte annimmt, läßt indirekt darauf schließen, daß eine Energielücke im Anregungsspektrum existiert, da ohne eine solche Energielücke die Leitungselektronen an Störungen des periodischen Gitterpotentials gestreut würden, was zu einem meßbaren Restwider-

stand bei $(SN)_x$ führen sollte. Die Existenz des Meißner-Effektes in $(SN)_x$ läßt darüber hinaus auf eine Energieabsenkung des neuen Zustandes unter 300 mK schließen, die der Magnetisierungsenergie ($\int \vec{H} d\vec{M}$) entspricht. Zudem zeigt die Magnetisierungskurve einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf, wie man ihn für einen Supraleiter zweiter Art erwartet.

Man kann wohl aus allen Messungen, die bisher an supraleitendem $(SN)_x$ durchgeführt wurden, schließen, daß $(SN)_x$ qualitativ dem heutigen Bild eines Supraleiters entspricht. Es konnte jedoch aus keiner dieser Messungen eine Abschätzung der Größe der Energieabsenkung bzw. Energielücke gegeben werde.

Nach der BCS-Theorie sind Sprungtemperatur T_c und Energielücke Δ miteinander verknüpft ($2\Delta/kT_c \approx 3{,}5$). Wie in Kapitel II schon ausgeführt, übersteigt das obere kritische Magnetfeld H_{c2} für Magnetfeldrichtungen parallel zur Kettenrichtung den paramagnetischen Grenzwert bei Annahme der BCS-Beziehung zwischen Δ und T_c. Man kann daraus schließen, daß Δ zumindest für Kristallrichtungen parallel zur Kettenrichtung einen höheren Wert einnimmt, als den, der sich mit der BCS-Relation aus der Sprungtemperatur T_c ergibt.

Der aus unseren Messungen abgeleitete Wert für die Energielücke in $(SN)_x$ beträgt

$$\Delta = 80 \pm 10\ \mu V \quad \text{und damit} \quad 2\Delta/kT_c = 6{,}5 \pm 1$$

Es existiert unseres Wissens kein bisher bekannter Supraleiter, für den eine solch extrem große Energielücke, gemessen an der Sprungtemperatur, nachgewiesen und in einem theoretischen Modell erklärt werden konnte. Es stellt sich die Frage, ob im Rahmen der bisher vorhandenen Theorien über Supraleiter ein solch großer Wert überhaupt erklärt werden kann.

Der Nachweis der Energielücke ist in den Experimenten nur mit Tunnelkontakten an den Endflächen der $(SN)_x$-Fäden gelungen. Hierbei stellt die Richtung der $(SN)_x$-Ketten möglicherweise die bevorzugte Tunnelrichtung der Elektronen dar. Andererseits werden vom Tunnelstrom bei Dioden mit Anzeichen der Supraleitung

von $(SN)_x$ andere Regionen des nicht homogenen Supraleiters $(SN)_x$ erfaßt als bei den Dioden ohne diese Anzeichen, sodaß nicht eindeutig geklärt werden kann, ob die bei Präparationsmethode B und C gegenüber A neu erschlossenen Kontaktregionen oder Tunnelrichtungen für die unterschiedlichen Ergebnisse verantwortlich sind. Es sei deshalb hier auf beide Möglichkeiten eingegangen, wobei bei den Überlegungen Erklärungsmöglichkeiten für den hohen Wert von $2\Delta /kT_c$ mit in Betracht gezogen werden sollen.

Wie in Kapitel II ausgeführt, sind die physikalischen Eigenschaften von $(SN)_x$ durch eine starke Anisotropie der Fermifläche bestimmt. Neben dieser intrinsischen Anisotropie existiert eine von der Faserstruktur herrührende extrinsische Anisotropie. Diese beiden verschiedenartigen Anisotropien sind bei $(SN)_x$ stärker ausgeprägt als bei jedem anderen Supraleiter: Kein anderer Supraleiter weist eine derartige Anisotropie im Leitungsband auf und kein anderer Supraleiter besitzt eine derartige faserige Struktur. Es wurden zwar dünne Fäden aus anderen supraleitenden Materialien hergestellt und deren physikalischen Eigenschaften untersucht, jedoch waren die Fadendicken wesentlich größer als es der Größenordnung des Durchmesser der $(SN)_x$-Fasern von 100 Å entspricht [7].

Wir meinen, daß ein extremer Wert von $2\Delta /kT_c$ in $(SN)_x$ nur auf diese extremen Anisotropien zurückgeführt werden kann. Stark koppelnde Supraleitung, die gewöhnlich der Grund für einen erhöhten Wert von $2\Delta /kT_c$ ist, scheint hier als Erklärung auszuscheiden: Das Verhältnis $T_c / \Theta_D \approx 0{,}002$ [34] ist sehr klein und der berechnetet Wert für die Kopplungskonstante schwankt zwischen 0,07 und 0,7 [35]. Paarbrechung [36] scheidet ebenfalls als Erklärung aus, da im Gegensatz zu unseren Messungen die Strukturen in der Tunnelzustandsdichte bei einem Wert von $2\Delta /kT_c > 6$ extrem verbreitert und ausgewaschen sein müßten.

Zur Erklärung unserer Meßergebnisse wollen wir ähnlich wie bei den beiden Modellen in Kapitel Va von zwei verschiedenen Ansätzen ausgehen: einmal von einer isotropen zum anderen von einer anisotropen Energielücke.

A. Isotrope Energielücke

Als erstes wollen wir annehmen, daß die Energielücke des supraleitenden $(SN)_x$ isotrop ist. Die verschiedenen Meßergebnisse nach Methode A,B, und C wären damit zu erklären, daß entweder durch die unterschiedlichen Präparationszeiten der Dioden (B,C: einige Sekunden, A: ca. 2 Minuten) die Kontaktregion mehr oder weniger starke Veränderungen erfährt oder, daß bei den Methoden B und C andere Regionen des inhomogenen Materials (z.B. tiefer liegende Regionen innerhalb der elementaren $(SN)_x$-Fäden) vom Tunnelstrom erfaßt werden.

Wie bereits erwähnt, steht die Bindungsenergie Δ mit der thermischen Energie, die diese Bindung zerstört, nach BCS in einem bestimmten Verhältnis. Existieren außer den thermischen Phononen noch andere Mechanismen, die den supraleitenden Zustand stören, so wird sowohl die Sprungtemperatur als auch die Energielücke reduziert. Wir haben nun nach einem Mechanismus gesucht, der paarbrechend wirkt, jedoch temperaturabhängig ist und mit wachsender Temperatur an Einfluß gewinnt. Eine solche Störung hätte auf die Energielücke bei der Temperatur $T = 0$ einen geringeren Einfluß als auf die Sprungtemperatur T_c.

Eine Störung dieser Art stellen Fluktuationen dar, die ja wie in Kapitel II erwähnt in supraleitendem $(SN)_x$ beobachtet worden sind [32]. Fluktuationen reduzieren die Übergangstemperatur T_c und haben, da sie bei weiterem Erniedrigen der Temperatur aussterben, keinen Einfluß auf die Energielücke bei $T = 0$. Bei den bisher veröffentlichten Messungen an dünnen supraleitenden Filmen und Fäden hat dieser Effekt einen kaum meßbaren oder nur sehr geringen Beitrag geliefert. Das liegt daran, daß bei zweidimensionalen Supraleitern (dünne Filme) die T_c-Erniedrigung eine geringere Rolle spielt als bei eindimensionalen Supraleitern und bei eindimensionalen Supraleitern (dünne Fäden) der Durchmesser der verwandten Fäden wesentlich größer ist als 100 Å (> 1000 Å) [37]. Abgeleitet aus einer Theorie von Langer und Ambegaokar [38] geben die Autoren Webb und Warburton [37] eine Beziehung für die T_c-Absenkung ΔT_c bei Anwesenheit eindimensionaler Fluktuationen an:

$$(\Delta T_c)^{3/2} = (3\pi/8\sqrt{2})kT_c \cdot ((T_c)^{3/2}/\Delta g\xi(0)\sigma)$$

Dabei ist σ die Querschnittsfläche der supraleitenden Faser,

$\xi(0)$ die Kohärenzlänge des Supraleiters bei der Temperatur $T = 0$, Δg die Kondensationsenergie des Supraleiters pro Volumen bei $T = 0$, T_c die Sprungtemperatur des Supraleiters ohne Fluktuationen, k die Boltzmann-Konstante und γ eine Konstante, in die die Ladungsträgerkonzentration, σ und T_c eingehen (γ variiert nur sehr langsam bei Veränderung dieser Größen und hat für $(SN)_x$ etwa den Zahlenwert 20). Bei Annahme von $\sigma = 100$ Å^2, $\xi(0) \approx 600$ Å (29), und bei Verwendung der BCS-Beziehung für Δg ($\Delta g = 3\gamma\Delta^2/4\pi^2 k^2$) erhalten wir in einer groben Abschätzung $\Delta T_c/T_c \approx 1$. Dies zeigt, daß bei derartig geringen Fadendurchmessern die T_c-Absenkung in der Größenordnung der Sprungtemperatur liegen kann. Und es ist denkbar, daß auf diese Weise Verhältnisse $2\Delta/kT_c$ erzielt werden, die den Wert von 6,5 noch deutlich übersteigen. Um für $(SN)_x$ eine quantitativ genauere Aussage machen zu können, muß eine eindeutige Bestimmung der Kohärenzlänge vorliegen und Klarheit darüber bestehen, auf welchen Raumbereich sich die eindimensionalen Fluktuationen beziehen (die Frage nach der Kopplung zwischen den Fasern).

B. Anisotrope Energielücke

Da die hervorstechenste Eigenschaft von $(SN)_x$ die intrinsische und extrinsische Anisotropie ist, liegt es nahe, zu vermuten, daß dies sich ebenfalls in einer Anisotropie der Energielücke niederschlägt. Solche Anisotropien der Energielücken sind bereits bei anderen Supraleitern nachgewiesen worden (28) (40).
Als Beispiel sei hier das supraleitende Zinn herausgegriffen, bei dem im Tunnelspektrum je nach Kristallrichtung (d.h. je nach Orientierung des Kristalles bezogen auf die Ebene der Tunnelbarriere) die Energielücke nach oben und unten um ca. 20 % von einer mittleren Energielücke abweicht. Die Probe besitzt jedoch ein einheitliches T_c und es werden Verhältnisse $2\Delta/kT_c$ gemessen, die je nach Kristallrichtung von 4,3 bis 3,1 variieren. Nimmt man an, daß diese Eigenschaft in $(SN)_x$ noch deutlich stärker ausgeprägt ist, und nimmt man weiter an, daß die Energielücke in Richtung der Ketten große und senkrecht dazu sehr kleine Werte annimmt, so wäre auch dies eine Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse bei Methode A,B und C. Da bei Methode A der Tunnelkontakt seitlich an der $(SN)_x$-Faser an-

gebracht ist, stellt die Richtung senkrecht zu den Fasern wahrscheinlich die bevorzugte Tunnelrichtung der Elektronen dar. Ist für diese Tunnelrichtung die Energielücke $\Delta_{\parallel} < 10$ μeV (Grenze des Auflösungsvermögens unserer Tunnelelektronik), so kann sie im Tunnelspektrum nicht mehr nachgewiesen werden. Für Methode B und C erhalten wir jedoch zusätzliche Tunnelkontakte an den Endflächen der Fasern mit bevorzugter Tunnelrichtung parallel zu den Fasern und im Tunnelspektrum können Strukturen nachgewiesen werden, die einer großen Energielücke (im Vergleich zu T_c) entsprechen. Mit dieser Interpretation erhalten wir:

$$2\Delta_{\parallel}/kT_c = 6{,}5 \pm 1 \quad , \quad 2\Delta_{\perp}/kT_c < 1$$

Man muß sich die Frage stellen, ob eine derartig starke Anisotropie des Ordnungspatameters Δ in $(SN)_x$ überhaupt möglich ist.

Im Prinzip können alle Größen bzw. Bedingungen, die anisotrop sind, auch zu einer Anisotropie im Anregungsspektrum des Supraleiters führen. Nach einer Theorie von Anderson [40] darf jedoch die Energieunschärfe $\hbar\tau^{-1}$ nicht vergleichbar werden mit der Energielücke des Supraleiters, da sonst $(\hbar\tau^{-1} > \Delta)$ kein Entkoppeln der Anregungsspektren verschiedener Kristallrichtungen mehr möglich ist. Nimmt man für die Leitfähigkeit parallel zur Kettenrichtung einen Wert von $\sigma = 5 \cdot 10^5 \Omega^{-1}$ cm^{-1} an [1], so erhält man mit einem aus der Beziehung $\sigma_{dc} = ne^2\tau_{dc}/m^*$ abgeleiteten Wert für τ_{dc} eine Energieunschärfe von $\hbar\tau_{dc}^{-1} = 10\mu$eV. Dies ist ein im Vergleich zu Δ sehr hoher Wert und es sollte damit eine Anisotropie von Δ unmöglich sein. Man muß jedoch bezweifeln, daß mit Messungen der Leitfähigkeit Abschätzungen von τ gegeben werden können, da sehr wahrscheinlich eine endliche Faserlänge und eine geringe Kopplung zwischen den Fasern den Restwiderstand in $(SN)_x$ bestimmen. Auch aus optischen Messungen (Reflexion) kann kein eindeutiger Wert für τ abgeleitet werden, da nicht klar ist, inwieweit die Beschaffenheit der Oberfläche von $(SN)_x$ von der des übrigen Materials abweicht. Wir meinen, daß die Relaxationszeit zumindest im Innern der elementaren Fasern, die Werte für τ_{dc} und τ_{opt} um einige Größenordungen übersteigt. Bestärkt wird diese Annahme durch die magnetischen Messungen an supraleitendem $(SN)_x$, aus denen außer auf eine extrinsische ebenso auf eine intrinsische Anisotropie des Supraleiters

geschlossen werden muß.

Für eine extreme Anisotropie der Energielücke sind verschiedene Erklärungsmöglichkeiten denbar.

Einmal eine Anisotropie im Phononenspektrum, wobei sich die Steigung der Phononenzweige in der Dispersionsrelation je nach Kristallrichtung bis zu einem Faktor 10 unterscheiden (1) und die Debey-Temperatur für Phononen mit Ausbreitungsrichtung parallel zu den Ketten ca. doppelt so groß ist, wie für die Phononen mit Ausbreitungsrichtung senkrecht dazu (41).

Eine weitere intrinsische Anisotropie ist durch die Anisotropie der Fermifläche gegeben.Diese Anisotropie ist stärker ausgeprägt als bei jedem anderen bekannten Supraleiter. (Möglicherweise mit Ausnahme von $SrTiO_{3-x}$ bei dem die Fermi-Oberfläche ebenfalls eine starke Anisotropie zeigt (Seestern), jedoch kann sich bei diesem Material wegen der geringen freien Weglänge der Elektronen bzw. kurzen Relaxationszeit der Leitungselektronen keine Anisotropie der Energielücke ausbilden).

Weiterhin ist durch die Geometrie der elementaren Fasern eine Anisotropie gegeben. Nimmt man Paarbrechung an der Oberfläche der elementaren Fasern an, ähnlich der Paarbrechung bei dünnen Filmen (42), so betrifft dies in erster Linie Elektronen mit Ausbreitungsrichtung senkrecht zu den Fasern, da diese weitaus öfters auf die Oberfläche treffen als bei Elektronen mit Ausbreitungsrichtung (fast) parallel zu den Ketten.

Nimmt man an, daß die Ummantelung der elementaren Fäden nicht supra- sondern normalleitend ist, so gelten ähnliche Überlegungen. Es läge dann eine Paarbrechung nach Art des Proximity-Effekts vor (43). Auch hier würden Vorzugsweise Cooper-Paar-Elektronen mit Ausbreitungsrichtung senkrecht zu den Ketten von dem supraleitenden Kern in die normalleitende Hülle laufen und die Paarkorrelation damit zerstören.

Paarbrechungen dieser Art führen wie alle Paarbrechungsmechanismen zur Verkleinerung der Energielücke (und des Ordnungsparameters) und gleichzeitig zu einer Verschmierung der Strukturen im Anregungsspektrum des Supraleiters.

Um zu Klären, ob und inwieweit all die in diesem Kapitel genannten Mechanismen in $(SN)_x$ zum Tragen kommen, ist sicherlich noch eine große Anzahl verschiedener Messungen und Rechnungen notwendig. Obwohl $(SN)_x$ ein für den Experimentalphysiker schwierig zu handhabendes Material ist, meinen wir, daß dies eine lohnenswerte Aufgabe ist, da in diesem Material physikalische Eigenschaften studiert werden können, wie sie in dieser extremen Form in sonst keinem Supraleiter vorliegen.

VI. Zusammenfassung, Schlußfolgerung

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen ist es erstmals gelungen, im Tunnelspektrum von $(SN)_x$-Tunneldioden Strukturen nachzuweisen, die auf den supraleitenden Zustand von $(SN)_x$ zurückzuführen sind. Dies wurde für zwei verschiedene Arten von Dioden, eine Serie von $(SN)_x$-In-Dioden und eine $(SN)_x$-$(SN)_x$-Diode, erreicht.

Die Existenz des Josephson-Stromes in den Tunnelcharakteristiken ist ein weiteres wichtiges Indiz für Supraleitung in $(SN)_x$ neben der Entdeckung des Meißner-Effektes [14] und des Sprunges in der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit [6].

Mit dem Modell parallel geschalteter Dioden können die Strukturen in der Tunnelcharakteristik erklärt werden. Es ergibt sich daraus ein Wert für die Energielücke des supraleitenden $(SN)_x$ von $\Delta = 80 \pm \mu eV$ und damit ein Verhältnis von Energielükke zu Sprungtemperatur T_c von $2\Delta / kT_c = 6{,}5 \pm 1$.

Dieser extrem hohe Wert für $2\Delta / kT_c$ scheint auf den ersten Blick den Rahmen der bisherigen Theorien über Supraleiter zu sprengen. Es können jedoch zwei voneinander unabhängige Erklärungsmöglichkeiten gegeben werden, die auf bisherigen Erfahrungswerten bzw. Theorien über Supraleiter basieren, die aber die besonderen, ausgefallenen Eigenschaften von $(SN)_x$ berücksichtigen.

Dabei gehen wir einmal von der Existenz einer isotropen Energielücke und von den beobachteten 1-D-Fluktuationen [32] aus. Unter Berücksichtigung der extrem dünnen ($\simeq$ 100 Å) elementaren Fäden in $(SN)_x$ ist es denkbar, daß Fluktuationen zu einer drastischen T_c-Absenkung führen, ohne einen Einfluß auf die Energielücke bei der Temperatur $T = 0$ zu haben. Dies kann zu einer Vergrößerung des Verhältnisses $2\Delta / kT_c$ führen, das den Wert von 6,5 sogar übersteigt.

Zum anderen ziehen wir die besonderen extrinsischen und intrinsischen Anisotropien von $(SN)_x$ in Betracht und diskutieren deren

Auswirkung auf die Energielücke des Supraleiters. Hierbei könnte vor allem die Existenz eines anisotropen Proximity-Effektes die Ursache für eine extrem anisotrope Energielücke sein. Mit der Annahme, daß in unseren Tunnelexperimenten ausschließlich die größte Energielücke nachgewiesen wird, (wofür es Anhaltspunkte gibt) kann eine deutliche Erhöhung des Wertes $2\Delta/kT_c$ erklärt werden.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Strukturen in der Tunnelzustandsdichte überwiegend auf Elektronen mit Tunnelrichtung parallel zu den $(SN)_x$-Ketten zurückzuführen sind, sodaß sich der Wert für Δ nur auf die Richtung parallel zu den Ketten bezieht. Das bedeutet, daß die Energielücke senkrecht zu den Ketten einen anderen als den von uns gemessenen Wert haben könnte. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß dies wahrscheinlich mit Hilfe der Tunnelspektroskopie nicht geklärt werden kann. In Messungen der spezifischen Wärme oder der Ultraschallabsorbtion von supraleitendem $(SN)_x$ sollten sich Anisotropien der Energielücke bemerkbar machen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir ein experimentelles Resultat von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Supraleitung im Polymer $(SN)_x$ gewonnen und diskutiert.

Die theoretische Beschreibung von $(SN)_x$ und allgemeiner der Anisotropie in Supraleitern ist noch nicht auf dem Stand, als daß unser Resultat mit quantitativen Rechnungen verglichen werden könnte, die der Situation voll gerecht werden.

Dies liegt an der Kombination dreier großer Probleme der Supraleitung (i) der Fluktuationen des Ordnungsparameters, (ii) der Proximity-Paarbrechung und (iii) der Anisotropie der Energielücke bei ein und derselben Substanz.

Da diese Eigenschaften in solcher Prägnanz bei keinem anderen Material ausgeprägt sind, sollte unser Resultat als Herausforderung gesehen werden, Experimente und Theorie zu $(SN)_x$ zu verfeinern.

Literaturverzeichnis

1) H.P. Geserich, L. Pintschovius, Festkörperprobleme XVI Advances in Solid State Physics, Vol. XVI, edited by J. Treusch, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, Germany, 1976, 65

2) V.V. Walatka, Jr., M.M. Labes, J.H. Perlstein, Phys. Rev. Letters 31, 1139 (1973)

3) J.R. Chelikowsky, M. Schlüter, M.L. Cohen, phys. stat. sol. (b) 82, 357 (1977)
W.E. Rudge, P.M. Grant, Phys. Rev. Letters 35, 1799 (1975)

4) L. Pintschovius, H. Wendel, R. Currat, Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics, Sept. 1977, Paris, edited by M. Balkanski, publ. Flammarion, Paris (1978)

5) M.J. Cohen, A.F. Garito, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, M.S. Saran, to be published (cited in A.A. Bright and O.Soven, Sol. State. Comm. 18,317 (1976), see also 14

6) R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, Phys. Rev. Letters 34, 577 (1975)

7) G.B. Street, R.L. Greene, IBM J. Res. Develop. 21, 99 (1977)

8) M. Boudeulle and P. Michel, Acta Cryst. A28, 199 (1972)

9) M. Weger, Europhysics New, Bulletin of the European Physical Society, 9, 7 (1978)

10) L.G. Aslamazov, A.I. Larkin, Fiz. Tverd. Tela 10, 1104 (1968) (Sov. Phys.-Solid State 10, 875 (1968): Phys. Lett. A 26, 238 (1968)

11) R.C. Morris, R.V. Coleman, R. Bhandari, Phys. Rev. B5, 895 (1972)

12) L.R. Bickford, R.L. Greene, W.D. Gill, Phys. Rev. B 17, 3525 (1978)

13) P.M. Grant, W.E. Rudge, I.B. Ortenburger, in Organic Conductors and Semiconductors; Lecture Notes in Physics No. 65, edited by J. Ehlers et al. (Springer-Verlag, New York, 1977), 575

14) R.H. Dee, D.H. Dollard, B.G. Turrell, J.F. Carolan, Solid State Comm. 24, 469 (1977)

15) W.D. Gill, R.L. Greene, G.B. Street, W.A. Little, Phys. Rev.

Letters 35, 1732 (1975)

16) W.H.G. Müller, F. Baumann, G. Dammer, L. Pintschovius, Solid State Comm. 25, 119 (1978)

17) P.M. Chaikin, P.K. Hansma, R.L. Greene, Phys. Rev. B 17, 179 (1978)

18) D. Saint-James, G. Sarma, E.J. Thomas, Type II Superconductivity, edited by D. ter Haar, Vieweg, Braunschweig, 157 (1969)

19) G. Beuermann, Z. Physik B 28, 207 (1977)

20) G. Binnig, Diplomarbeit, Frankfurt (1973)
G. Binnig, H.E. Hoenig, Solid State Commun., 14,597 (1974)

21) E. Ambler, J.H. Colwell, W.R. Hosler, J.F. Schooley, Phys. Rev. 148, 280 (1966)

22) W.E. Keller, Helium-3 and Helium-4, edited by K. Mendelssohn F.R.S., K.D. Timmerhaus, Plenum Press, New York, 37 (1969)

23) H. London, G.R. Clarke, E. Mendoza, Phys. Rev. 128, 1992 (1962)

24) J.G. Adler, J.E. Jackson, Rev. Sci. Instruments 37, 1049 (1966)

25) L. Pintschovius, H. Wendel, R. Currat, Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics, Sept. 1977, Paris, edited by M. Balkanski, publ. Flanmarion, Paris (1978)

26) B.N. Taylor, J. Appl. Phys. 39, 2490 (1968)

27) D.E. McCumber, J. Appl. Phys. 39, 3113 (1968)

28) C.K. Campbell, D.G. Walmsley, Canadian Journ. Phys. 45, 159 (1967)

29) L.J. Azevedo, W.G. Clark, G. Deutscher, R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, Solid State Commun. 19,197 (1976)

30) K.R. Milkove, J. Bostock, M.L.A. MacVicar, Solid State Commun. 19, 1095 (1976)

31) W.J. Tomasch, Phys. Rev. Letters 15, 672 (1967)

32) R.J. Civiak, C. Ellbaum, L.F. Nichols, H.I. Kao, M.M. Labes, Phys. Rev. B 14, 5413 (1976)

33) P.W. Anderson, Lectures on the Many-Body Problem, Vol.2, Academic Press, New York, 1964, 113

34) J.M.E. Harper, R.L. Greene, P.M. Grant, G.B. Street, Phys. Rev. B 15, 539, (1977)

35) J.R. Chelikowsky, M. Schlüter, M.L. Cohen, phys. stat. sol. (b) 82, 357 (1977) and references therein
36) R.D. Parks, Superconductivity, edited by R.D. Parks, M. Dekker Inc., New York (1969)
37) W.W. Webb, R.J. Warburton, Phys. Rev. Letters 20, 461 (1968)
38) J.S. Langer, V. Ambegaokar, Phys. Rev. 164, 498 (1967)
39) N.V. Zavariskii, Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. 48, 837 (1965) Soviet Phys. JETP 21, 557 (1965)
40) P.W. Anderson, J. Chem. Phys. Solids 11, 26 (1959)
41) J.M.E. Harper, R.L. Greene, P.M. Grant, G.B. Street, Phys. Rev. B 15, 539 (1977)
42) C.G. Grandquist, T. Claeson, Zeitschrift Physik B 20, 13 (1975)
43) P.W. Wyatt, R.C. Barker, A. Yelon, Phys. Rev. B 6, 4169 (1972)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Martienssen danke ich für die Förderung meiner Arbeit und für anregende und hilfreiche Gespräche.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H.E. Hoenig, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat und in vielen Diskussionen ganz wesentlich zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Albrecht Müller und Herrn Artur Müller danke ich für ihre freundliche und engagierte Hilfe im Labor.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten, besonders Herrn A. Meides und Herrn H. Hassenpflug, danke ich für ihre fachmännische und aufgeschlossene Beratung und für die geschickte Ausführung der Aufträge. Ebenso gilt mein Dank Frau J. Kurkova für die sorgfältige und saubere Ausführung der Zeichnungen.

Ich danke allen Institutsangehörigen für die angenehme Atmosphäre im physikalischen Alltag.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches Festkörperspektroskopie Darmstadt - Frankfurt durchgeführt.

Liste der Veröffentlichungen

G. Binnig and H.E. Hoenig
"Energy Gap of Superconducting Semiconductor $SrTiO_{3-x}$ Determined by Tunneling".
Solid State Communications, 14, 597, 1974.

H.E. Hoenig, C. Lingner, G. Binnig, and J. Keller
"Crystal Field Effects in Normal and Superconducting LaAg Doped with Tb".
J. Phys. F: Metal Phys., 7, 9, 1977.

G. Binnig and H.E. Hoenig
"The Energy Gap of Superconducting $(SN)_x$".
Proceedings of the 15th International Conference on low temperature physics, Vol. 1, Grenoble 1978.

G. Binnig and H.E. Hoenig
"Fast Loading Dilution Refrigerator".
Proceedings of the 15th International Conference on low temperature physics, Vol. 2, Grenoble 1978.

G. Binnig and H.E. Hoenig
"Tunneling Investigations of Superconducting $(SN)_x$".
Zeitschrift für Physik. Zur Veröffentlichung angenommen.

Liste der Veröffentlichungen

G. Binnig and H.E. Hoenig
"Energy Gap of Superconducting Semiconductor $SrTiO_{3-x}$
Determined by Tunneling".
Solid State Communications, 14, 597, 1974.

H.E. Hoenig, C. Lingner, G. Binnig, and J. Keller
"Crystal Field Effects in Normal and Superconducting
LaAg Doped with Tb".
J. Phys. F: Metal Phys., 7, 9, 1977.

G. Binnig and H.E. Hoenig
"The Energy Gap of Superconducting $(SN)_x$".
Proceedings of the 15th International Conference on low
temperature physics, Vol. 1, Grenoble 1978.

G. Binnig and H.E. Hoenig
"Fast Loading Dilution Refrigerator".
Proceedings of the 15th International Conference on low
temperature physics, Vol. 2, Grenoble 1978.

G. Binnig and H.E. Hoenig
"Tunneling Investigations of Superconducting $(SN)_x$".
Zeitschrift für Physik. Zur Veröffentlichung angenommen.

Lebenslauf

Am 20.7.47 wurde ich als Sohn meiner Eltern, Karl Binnig und Ruth Binnig geb. Bracke, in Frankfurt/Main geboren.

Im April 1954 wurde ich in Frankfurt/Main eingeschult, wechselte 1958 zum Gymnasium und beendete in Offenbach/Main meine Schulzeit im Herbst 1966 mit dem Abitur.

Danach, im Januar 1967, wurde ich zur Bundeswehr eingezogen.

Im April 1968 begann ich das Studium der Physik an der J.W. Goethe-Universität Frankfurt/Main und erlangte im Herbst 1973 das Diplom. Die dazu notwendige Diplomarbeit fertigte ich im Physikalischen Institut an.

Seitdem arbeite ich als Doktorand im gleichen Institut und nehme dort seit Mai 1976, nachdem ich ab November 1973 als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt war, als wissenschaftlicher Bediensteter Lehr- und Verwaltungsaufgaben wahr.

Am 5.9.1969 heiratete ich meine jetzige Frau Lore Binnig, geb. Wagler.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:
Dänzer, Doiwa, Gerhardt, Greiner, Hoenig, Köthe, Martienssen, Mohler, Mrowka, Thomas, Treusch.